

## Komplex reagáló rendszerek szimulációja

 BENEDEK PÁL\*  
 VÁCZI PÁL\*

### Bevezetés

A fenomenologikus reakciókinetika szerint valamely izoterm-izochor reakcióelegyben, amelyben csak egyetlen reakció játszódik le:

$$\Sigma(R_j^+ - R_j^-)M_j = 0. \quad (1)$$

a  $j$ -edik komponens koncentrációnövekedési sebessége:

$$\frac{dc_j}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dN_j}{dt} = (R_j^+ - R_j^-) \left( k e^{-\frac{E}{RT}} \right) \prod_{r=1}^{n_c} c_r^{v_r} \quad (2)$$

Ez a differenciálegyenlet a kémiai reakció modellje. Ha a reakcióelegyben több reakció játszódik le, vagyis komplex reakcióról van szó, akkor a  $j$ -edik komponens koncentrációnövekedési sebessége:

$$\begin{aligned} \frac{dc_j}{dt} &= \frac{1}{V} \frac{dN_j}{dt} = \\ &= \sum_{l=1}^{n_r} (R_{lj}^+ - R_{lj}^-) \left( k_l e^{-\frac{E_l}{RT}} \right) \prod_{r=1}^{n_c} c_r^{v_{lr}}. \end{aligned} \quad (3)$$

Az az állítás, hogy az  $l$ -edik elemi reakció

$$\left( k_l e^{-\frac{E_l}{RT}} \right)$$

sebességi állandója független attól a környezettől, amelyben ez a reakció lejátszódik: a reakciósebességi állandó átvitelének elve. Az mindenesetre tapasztalati tény, hogy ez az elv tulajdonképpen csak kis nyomású gázokra érvényes, amelyben eltekinthetünk a komponensek (ezek közé értve a gyököket és atomokat is) reakciótól független kölcsönhatásától. Ilyen esetben a komponensek tökéletes gázok ideális elegyét alkotják.

A szóhasználat szerint az

$$(R_{lj}^+ - R_{lj}^-)M_j = 0 \quad \begin{matrix} j=1, 2, \dots, n_c \\ l=1, 2, \dots, n_r \end{matrix} \quad (4)$$

reakciók alkotják a komplex reakció *mechanizmusát*, (3) differenciálegyenlet-rendszer e komplex reakció izoterm-izochor *modellje*, és e modellel vagyis (3) differenciálegyenlet-rendszer megfelelő kezdeti feltételekhez tartozó megoldásával *szimulálhatjuk* e komplex reakciót.

\* Vegyipari Számítástechnikai Fejlesztési Társulás, Budapest

### Homogén gázreakciók időbeli lefolyása zárt rendszerben

*A tökéletes gáz ideális elegyének empirikus állapot-egyenlete és entalpiája*

Írhatjuk ilyen gáz empirikus állapot egyenletét a következőképpen:

$$p(t)V(t) = RT(t) \sum_{j=1}^{n_c} N_j(t), \quad (5)$$

jelezve, hogy tulajdonképpen a reakcióelegy állapothatározói az időnek mint független változónak (5) összefüggést is kielégítő függvényei.

Tökéletes gázok ideális elegyének entalpiája invariáns az össznyomásra és a komponensek entalpiájának lineáris kombinációja:

$$H[T(t)] = \sum_{j=1}^{n_c} N_j(t) h_j[T(t)]. \quad (6)$$

A  $j$ -edik komponens moláris entalpiája a hőmérsékletben negyedfokú polinommal jól leírható:

$$h_j(T) = \sum_{i=0}^4 a_{ji} T^i. \quad (7)$$

Ebben a felfogásban  $a_{j0}$  nem egyéb, mint a  $j$ -edik komponens moláris képződési entalpiája fiktív tökéletes gáz állapotban 0 K hőmérsékleten. Az elemekre értelemszerűen  $a_{j0} = 0$ .

### *A komponensnövekedés sebessége*

A (2) és (3) differenciálegyenlet a komponens koncentrációjára van felírva. Bizonyos esetben célszerűbb koncentrációról anyagmennyiségre átérni:

$$N_j = C_j V. \quad (8)$$

A  $j$ -edik komponens anyagmennyiségének növekedési sebességét (3)-ból származtatjuk:

$$\begin{aligned} \frac{dN_j}{dt} &= V \frac{dc_j}{dt} = \\ &= \sum_{l=1}^{n_r} (R_{lj}^+ - R_{lj}^-) \left( k_l e^{-\frac{E_l}{RT}} \right) V \prod_{r=1}^{n_c} \left( \frac{N_r}{V} \right)^{v_{lr}}, \end{aligned} \quad (9)$$

a jobboldalon a

$$v_l = \sum_{r=1}^{n_c} v_{lr} - 1$$

jelölést bevezetve és a

$$VII \left( \frac{N_r}{V} \right)^{v_{lr}} = V^{v_l} III(N_r)^{v_{lr}}$$

átalakítást végrehajtva, kapjuk a  $j$ -edik komponens anyagmennyiségének növekedési sebességére:

$$\frac{dN_j}{dt} = \sum_{l=1}^{n_r} [(R_{lj}^+ - R_{lj}^-)k_l] \left[ e^{-\frac{E_l}{RT}} \right] \left[ \prod_{r=1}^{n_c} (N_r)^{v_{rl}} \right]. \quad (10)$$

Az első szögletes zárójelben levő kifejezés csakis a  $l$ -edik reakcióra jellemző és a hőmérsékletre, térfogatra és összetételre invariáns. Vegyük észre, hogy a  $k_l$  preexponenciális tényezőt is tartalmazza.

A második szögletes zárójelben egyváltozós függvény van, független változója a hőmérséklet és egyetlen paramétere az  $l$ -edik reakció aktíválási energiája.

A harmadik szögletes zárójelben az aktuális térfogat szerepel, az  $l$ -edik reakcióra jellemző hatványon.

A negyedik szögletes zárójelben levő kifejezés az aktuális anyagmennyiségeknek az  $l$ -edik reakcióra komponensenként jellemző hatványon vett értékeinek szorzata szerepel.

Jelöljük  $D_j$ -vel a (10) differenciálegyenlet-rendszert. Izoterm-izochor esetben komplex gázreakció szimulációja  $D_j$  megoldásával valósítható meg.

#### A térfogatnövekedés sebessége

Ha a reakcióelegy térfogat nem állandó,  $D_j$  differenciálegyenlet-rendszerben  $V$  nem állandó, hanem az időnek függvénye.

A reakcióelegy térfogata, mint (5)-ből is látható, molszámváltozás és/vagy hőmérsékletváltozás miatt változik meg. A  $V(t)$  függvény a térfogat differenciálegyenletének megoldása. A differenciálegyenletet (5) differenciálásával kaphatjuk meg:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{d}{dt} \left[ \frac{R}{p(t)} T(t) \sum_{j=1}^{n_c} N_j(t) \right]. \quad (11)$$

Mivel gyakorlatilag csak az izobár esetnek van jelentősége, a

$$\beta = \frac{R}{p} \quad (12)$$

jelölés bevezetése után írhatjuk

$$\frac{dV}{dt} = \beta T \sum_{j=1}^{n_c} \frac{dN_j}{dt} + \beta \frac{dT}{dt} \sum_{j=1}^{n_c} N_j. \quad (13)$$

Jelöljük ezt a differenciálegyenletet  $D_V$ -vel.

Izoterm esetben a jobboldal második tagja zérus. Ha a reakcióelegy nem izoterm, de a reakció előírt hőmérséklet profil mentén halad, amelynek

egy-egy szakaszán a hőmérséklet-növekedés sebessége állandó:

$$\frac{dT}{dt} = \gamma [\text{konstans}], \quad (14)$$

a  $D_j$ ,  $D_V$  differenciálegyenlet-rendszer numerikusan megoldható, mert  $D_j$ -ben szereplő

$$\left[ e^{-\frac{E_l}{RT(t)}} \right]$$

aktuális értéke minden  $t$ -re számítható.

Ha azonban a reakció adiabatikus vagy politrop, a hőmérséklet és az idő összetartozó értéke eleve nem ismertek, ám a köztük levő kapcsolatot a hőmérséklet differenciálegyenletében jut kifejezésre.

#### A hőmérsékletnövekedés sebessége

A hőmérséklet differenciálegyenletének levezetésére induljunk ki a reakcióelegy entalpiájának (6) egyenletéből. Ezt — jobboldalán szorzatként — deriváljuk az idő szerint:

$$\frac{dH}{dt} = \sum_{j=1}^{n_c} N_j \frac{dh_j}{dT} \frac{dT}{dt} + \sum_{j=1}^{n_c} h_j \frac{dN_j}{dt}. \quad (15)$$

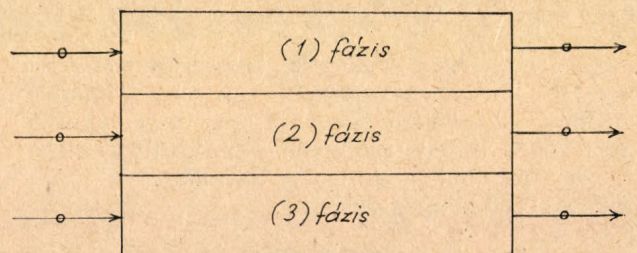
A deriváláskor figyelembe vettük, hogy a moláris entalpia közvetett függvénye az időnek.

A jobboldal első szummája alatti mennyiség megadja, hogy konstans összetétel mellett mennyi entalpia fordítódott hőmérsékletváltozásra, a második szumma alatti mennyiség megadja, hogy konstans hőmérsékletű elegyben kémiai reakció következtében mennyi entalpia kerül forgalomba. Az ismeretlen  $dT/dt$  differenciálhányadost csak akkor lehet (15)-ből kifejezni, ha az egyenlet baloldalán álló  $dH/dt$  ismeretes. Ez adiabatikus esetben zérus, míg akkor, hogyha a reakcióelegy  $T_H$  állandó hőmérsékletű külső térrel állandó keresztmetszeten át diaterm kapcsolatban van:

$$\frac{dH}{dt} = \alpha(T_H - T). \quad (16)$$

Ezt az általánosabb esetet figyelembe véve és (16)-ot (15)-be helyettesítve kapjuk a hőmérséklet  $D_T$  differenciálegyenletét:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\alpha(T_H - T) - \sum_{j=1}^{n_c} h_j \frac{dN_j}{dt}}{\sum_{j=1}^{n_c} N_j \frac{dh_j}{dT}}. \quad (17)$$



1. ábra

A jobboldal számlálója a bruttó entalpia-forgalom, nevezője pedig a reakcióelegy entalpia-kapacitása.

Ezzel előállt a  $D_j$ ,  $D_V$ ,  $D_T$  differenciálegyenlet-rendszer, amely a politrop-izobár reakció ( $\alpha=0$  esetben az adiabatikus-izobár reakció) modellje.

### Reakciók lefolyása többfázisú stacionárius nyílt rendszerben

#### Kiinduló feltevések

Egy- vagy többfázisú műveleti egységben stacionárius konvektív áramlás közben végbemenő egyidejű kémiai reakció, komponensátadás, hőátadás matematikai modelljét fogjuk kidolgozni. A műveleti egység vázlatja az 1. ábrán látható. A fázisok párhuzamos áramlási tengelyek mentén áramlanak, mindegyik fázis áramlására a tökéletes kiszorítás jellemző. Az áramok gáz vagy folyadék halmazállapotúak lehetnek, az áramlási irány tetszőleges. Megengedett a közvetlenül érintkező (1) és (2) fázis között egy vagy több komponens átadása és hőátadás, a (3) fázis a másik kettővel csak termikus kapcsolatban lehet. Valamennyi fázis termikus kapcsolatban lehet falon keresztül állandó hőmérsékletű környezetével, a környezet és fal között a sugárzásos hőátadás is megengedett. A kémiai reakciókat Arrhenius paramétereikkel jellemezzük, de az (komponens- és hő-) átadási együtthatók állandóak.

Ezek szerint: kémiai reakció, komponensátadás, konvektív hőátadás, sugárzásos hőátadás következtében változhat valamennyi áramló fázis hőmérséklete, összetétele, áramlási keresztmetszete a hossz tengely mentén. Az áramlásos reaktor modellje elsőrendű inhomogén differenciálegyenlet-rendszer. Ebben független változó a hosszúság, függő változók pedig minden fázisra a komponens-áramok, a hőmérséklet és az áramlási keresztmetszet lesz.

#### A komponensáramok differenciálegyenlet-rendszere

A (2) fázisban végbemenő reakciók hozzájárulása a  $j$ -edik komponensáram változásához:

$$a' \sum_{l=1}^{n_r} (R_{lj}^+ - R_{lj}^-) (k_l' e^{-\frac{E_l}{RT'}}) \prod_{r=1}^{n_c} (c_r)^{\nu_{lr}} \quad (18)$$

Legyen az  $l$ -edik reakcióra jellemző állandókból képzett két új állandó:

$$s_{lj}' = [(R_{lj}^+ - R_{lj}^-) k_l'],$$

$$v_i' = \sum_{r=1}^{n_c} \nu_{ir}$$

és vezessük be a komponensáramot, valamint a térfogatáramot. Írhatjuk, hogy

$$a' \sum_{l=1}^{n_r} s_{lj}' e^{-\frac{E_l}{RT'}} (\Phi')^{-\nu_l'} \prod_{r=1}^{n_c} (j_r')^{\nu_{lr}} \quad (19)$$

A komponensáram változásának másik oka a komponensátadás a ( $\iota$ ) és ( $\eta$ ) fázis között. Ez a következő kifejezéssel adható meg:

$$F^{12} (\omega_j^{\eta} c_j^{\eta} - \omega_j^{\iota} c_j^{\iota}) \quad (20)$$

ha a fázist elhagyó  $j$ -edik komponensáram a  $j$ -edik komponens koncentrációjával  $j$ -edik arányos.

A komponensáramot és a térfogatáramot bevezetve írhatjuk az átadási áramra:

$$F^{12} \left( \frac{\omega_j^{\eta}}{\Phi^{\eta}} j_j^{\eta} - \frac{\omega_j^{\iota}}{\Phi^{\iota}} j_j^{\iota} \right) \quad (21)$$

A kémiai reakció, valamint a komponensátadás hozzájárulását figyelembe véve, a  $j$ -edik komponensáram differenciálegyenlete a ( $\iota$ ) fázisra vonatkozóan a következőképpen alakul:

$$u' \frac{dj_j}{dx} = a' \sum_{l=1}^{n_r} s_{lj}' e^{-\frac{E_l}{RT'}} (\Phi')^{-\nu_l'} \prod_{r=1}^{n_c} (j_r')^{\nu_{lr}} + F^{12} \left( \frac{\omega_j^{\eta}}{\Phi^{\eta}} j_j^{\eta} - \frac{\omega_j^{\iota}}{\Phi^{\iota}} j_j^{\iota} \right) \quad (22)$$

Jelöljük  $D_j$ -vel a komponensáramok (22) differenciálegyenlet-rendszerét.

#### Az áramlási keresztmetszet differenciálegyenlete

Az előzőekben már tárgyalt komponensátadás következménye, hogy az átadásban érintett mindkét fázis térfogatárama megváltozik és megváltozik a két áramlási keresztmetszet is. A térfogatáram, a lineáris áramlási sebesség és a komponensáramok között a következő összefüggés van:

$$\Phi' \rho'(T', p') = a' v' \rho' = \sum_{j=1}^{n_c} j_j' \quad (23)$$

Ha feltételezzük, hogy a térfogatáram csakis az átadás miatt változik, írhatjuk:

$$v' \rho' \frac{da'}{dx} = F^{12} \sum_{j=1}^{n_c} \left( \frac{\omega_j^{\eta}}{\Phi^{\eta}} j_j^{\eta} - \frac{\omega_j^{\iota}}{\Phi^{\iota}} j_j^{\iota} \right) \quad (24)$$

Ebből következik az áramlási keresztmetszet differenciálegyenlete:

$$\frac{da'}{dx} = \frac{F^{12}}{v' \rho'} \sum_{j=1}^{n_c} \left( \frac{\omega_j^{\eta}}{\Phi^{\eta}} j_j^{\eta} - \frac{\omega_j^{\iota}}{\Phi^{\iota}} j_j^{\iota} \right) \quad (25)$$

Mivel a két fázis bruttó áramlási keresztmetszete állandó

$$a' + a^{\eta} = a \text{ [konstans]},$$

ezért

$$\frac{da^{\eta}}{dx} = - \frac{da'}{dx} \quad (26)$$

Jelöljük az áramlási keresztmetszet differenciálegyenletét  $D_A$ -val.

### A hőmérséklet differenciálegyenlete

Azzal a feltevéssel, hogy a ( $\iota$ ) fázis komponensei (halmazállapotukra való tekintet nélkül) ideális elegyet alkotnak, írhatjuk e fázis entalpiaáramára:

$$\dot{H}^i = \sum_{j=1}^{n_c^i} h_j^i(T^i) j_j^i. \quad (27)$$

Deriváljuk  $x$  szerint és vegyük figyelembe, hogy a moláris entalpia közvetett függvénye az időnek.

$$\frac{d\dot{H}}{dx} = \sum_{j=1}^{n_c^i} h_j^i \frac{dj_j^i}{dx} + \frac{dT^i}{dx} \sum_{j=1}^{n_c^i} j_j^i \frac{dh_j^i}{dT^i}. \quad (28)$$

A ( $\iota$ ) fázis  $\dot{H}^i$  entalpiaárama a következő négy ok miatt változhat meg:

1. Hőátadás a közvetlen érintkezésben levő ( $\iota$ ) és ( $\eta$ ) fázis között. Ez az átadási áram, ha a hosszegységre jutó átadási felület és a hőátadási együttható szorzatát  $\alpha$ -val jelöljük:

$$\alpha^{\eta}(T^{\eta} - T^i). \quad (29.1)$$

2. Hőátadás a közvetett — falon keresztül — termikus kapcsolatban lévő ( $\iota$ ) és ( $\zeta$ ) fázis között. Ez az átadási áram

$$\alpha^{\zeta}(T^{\zeta} - T^i). \quad (29.2)$$

3. Hőátadás a fal és a ( $\iota$ ) fázis között, ha a fal termikus egyensúlyban van a  $T^s$  konstans hőmérsékletű sugárzási térrel:

$$\alpha^{sJ}(T^J - T^i). \quad (29.3)$$

A  $T^s$  konstans hőmérsékletű sugárzási tér és a fal közötti sugárzásos hőáram, valamint a fal és az

$$\begin{aligned} &= - \sum_{j=1}^{n_c^i} \left[ a^i \sum_{j=1}^{n_c^i} s_{ij} e^{-\frac{E_j^i}{RT^i}} (\Phi^i)^{-v_i} \prod_{r=1}^{n_c^i} (j_j^i)^{v_r} + F^{12} \left( \frac{\omega_j^{\eta}}{\Phi^{\eta}} j_j^{\eta} - \frac{\omega_j^i}{\Phi^i} j_j^i \right) \right] h_j^i + \\ &+ F^{12} \left( \frac{\omega_j^{\eta}}{\Phi^{\eta}} j_j^{\eta} h_j^{\eta} - \frac{\omega_j^i}{\Phi^i} j_j^i h_j^i \right) + [\text{hőátadás}] \end{aligned} \quad (32)$$

Az  $\frac{\omega_j^{\eta}}{\Phi^{\eta}} j_j^{\eta} h_j^{\eta}$  tag + és - előjellel is szerepel, ezért kiesik. Rendezés után a hőmérséklet differenciálegyenletére kapjuk:

$$u^i \frac{dT^i}{dx} = \left( - \sum_{j=1}^{n_c^i} j_j^i \frac{dh_j^i}{dT^i} \right)^{-1}.$$

$$\left[ -a^i \sum_{j=1}^{n_c^i} s_{ij} e^{-\frac{E_j^i}{RT^i}} (\Phi^i)^{-v_i} \sum_{j=1}^{n_c^i} (j_j^i)^{-v_i} + \frac{F^{12}}{\Phi^{\eta}} \prod_{r=1}^{n_c^i} \omega_j^{\eta} j_j^{\eta} (h_j^{\eta} - h_j^i) + \alpha^{\eta}(T^{\eta} - T^i) + \alpha^{\zeta}(T^{\zeta} - T^i) \right] \quad (33)$$

Jelöljük a három hőmérséklet differenciálegyenlet-rendszerét  $D_{3T}$ -vel.

\*

$D_J$ ,  $D_A$  és  $D_{3T}$  együttesen alkotja azt a differenciálegyenlet-rendszert, amely a többfázisú stacionárius nyílt rendszer matematikai modellje. E dif-

áramló fázis közötti átadási áram stacionárius esetben egyenlő:

$$F^{sJ} \sigma^{sJ} [(T^s)^4 - (T^J)^4] = \alpha^{sJ} (T^J - T^s).$$

4. Komponensátadás a közvetlen érintkezésben levő ( $\iota$ ) és ( $\eta$ ) fázis között. A komponensátadással járó entalpiaáram:

$$F^{12} \sum_{j=1}^{n_c^i} \left( \frac{\omega_j^{\eta}}{\Phi^{\eta}} j_j^{\eta} h_j^{\eta} - \frac{\omega_j^i}{\Phi^i} j_j^i h_j^i \right). \quad (29.4)$$

E négy hozzájárulást figyelembe véve az entalpiaáram változására írhatjuk:

$$\begin{aligned} \frac{d\dot{H}^i}{dx} = &= [\alpha^{\eta}(T^{\eta} - T^i) + \alpha^{\zeta}(T^{\zeta} - T^i) + \alpha^{sJ}(T^J - T^i)] + \\ &+ \left[ F^{12} \sum_{j=1}^{n_c^i} \left( \frac{\omega_j^{\eta}}{\Phi^{\eta}} j_j^{\eta} h_j^{\eta} - \frac{\omega_j^i}{\Phi^i} j_j^i h_j^i \right) \right]. \end{aligned} \quad (30)$$

ahol az első szögletes zárójelben levő kifejezést [hőátadás] jellel fogjuk rövidíteni. (28) és (30) jobboldala egymás között egyenlő.

Ebből következik, hogy

$$\begin{aligned} \frac{dT^i}{dx} \sum_{j=1}^{n_c^i} j_j^i \frac{dh_j^i}{dT^i} = &= - \sum_{j=1}^{n_c^i} h_j^i \frac{dj_j^i}{dx} + [\text{hőátadás}] + \\ &+ \left[ F^{12} \sum_{j=1}^{n_c^i} \left( \frac{\omega_j^{\eta}}{\Phi^{\eta}} j_j^{\eta} h_j^{\eta} - \frac{\omega_j^i}{\Phi^i} h_j^i \right) \right] \end{aligned} \quad (31)$$

A komponensáram (22) differenciálegyenletét figyelembevéve a jobboldalon írhatjuk:

ferenciálegyenlet-rendszer numerikus megoldásával szimuláljuk a komplex reakciók lejátszódását több-fázisú, stacionárius nyílt rendszerben.

### Differenciálegyenletek numerikus megoldása

Ebben a fejezetben differenciálegyenlet kezdeti-érték feladatának megoldásával foglalkozunk:

$$\frac{dy}{dx} = f(x, y), \quad y(x_0) = y_0. \quad (34)$$

Az elmondandók értelemszerűen differenciálegyenlet-rendszerre is érvényesek.

### Euler módszere

A feladat megoldása Euler módszere szerint abban áll, hogy a függvény görbét az  $x_0$  pont körül érintőjével helyettesítjük és az érintő  $x_1$ -beli értékét tekintjük a függvényértéknek. Ha ezt  $h$  hosszúságú lépésközönként ismételjük, akkor

$$y(x_{n+1}) = y(x_n) + hf(x_n, y_n) \quad (35)$$

A módszer tehát minden lépésben Taylor sorának első két tagjával közelíti a függvényt (hogy a magasabbrendű differenciálhányadosok számítását elkerüljük), s ez azt jelenti, hogy már a második is a függvényérték (első lépésben számolt) közelítő értékét vesszük számba. A képlethiba tehát felhalmozódik. Egy módszerről akkor mondjuk, hogy stabil, ha valamely lépésben elkövetett hiba hatása a következő lépésben nem nagyobb, mint az eredeti hiba. Kimutatható például, hogy a

$$\frac{dy}{dx} = -\lambda y, \quad y(0) = 1, \quad \lambda > 0 \quad (36)$$

kezdeti érték feladat stabil megoldása az eddig tárgyalt explicit Euler módszerrel akkor várható, ha a lépésközre igaz:

$$|1 - h\lambda| \leq 1. \quad (37)$$

Javít a képlethibán és nagyobb lépésköz mellett is stabil az implicit Euler-módszer:

$$y(x_{n+1}) = y(x_n) + hf[x_{n+1}, y(x_{n+1})]. \quad (38)$$

A képletből látható, hogy ezúttal a függvény görbét nem a lépés elején, hanem végén mérhető érintőjével helyettesítjük. Az implicit formula nemlineáris egyenlet megoldását igényli lépésközönként. Az előző feladat stabil megoldása akkor várható, ha a lépésközre igaz:

$$|1 + h\lambda| \geq 1, \quad (39)$$

ami  $\lambda > 0$  miatt,  $h$  minden számbajövő értéke mellett fennáll.

Az Euler-módszer képlethibája a Taylor-sor másod- és magasabbrendű tagjainak elhagyásából származik. Mivel a magasabbrendű tagok számítása rendszerint nehézkes, kerülő utat választunk.

### A Runge—Kutta módszer

Runge azt ajánlotta, hogy az  $x_1 = x_0 + h$  pontbeli közelítő megoldást a

$$\begin{aligned} k_1 &= hf(x_0, y_0) \\ k_2 &= hf(x_0 + a_2h, y_0 + b_{21}k_1) \\ k_3 &= hf(x_0 + a_3h, y_0 + b_{31}k_1 + b_{32}k_2) \\ &\vdots \\ k_r &= hf(x_0 + a_rh, y_0 + \sum_{j=1}^{r-1} b_{rj}k_j) \\ y_1 &= y_0 + \sum_{i=1}^r c_i k_i \end{aligned} \quad (40)$$

képletsorral számítsuk, ahol  $r$  természetes szám és  $a_i, b_{ij}$  és  $c_i$  együtthatókat oly módon választjuk, hogy a valódi megoldás és a közelítő megoldás  $h$  szerinti Taylor sora megadott számú tagig megegyezzen. Manapság a Runge által közölt együtthatókat szoktuk használni.

### A prediktor-korrektor módszer

Egy másik kerülő úton úgy számolunk, hogy több előző pontbeli függvényértékre támaszkodunk  $y_{n+1}$  számításakor:

$$\begin{aligned} y(x_{n+1}) &= \sum_{i=0}^p a_i y(x_{n-i}) + h \sum_{i=-1}^p b_i y'(x_{n-i}) \\ y'(x_{n-1}) &= f[x_{n-1}, y(x_{n-1})], \end{aligned} \quad (41)$$

ahol tehát a jobboldalon  $p+1$  előző pontbeli függvényérték és az ezek alapján számított differenciálhányadosok szerepelnek alkalmas együtthatóval megszorozva. A képlet  $b_{-1} = 0$  esetében explicit.

Az azonosrendű formulák közül az implicit típusúak pontosabbak. Ezek használatakor nemlineáris egyenletet kell megoldani, valamilyen iterációs módszerrel. Az iterációs lépések száma függ  $y(x_{n+1})$  kiindulásként felvett  $y^\circ(x_{n+1})$  értéke pontosságától. Érdeklünk, hogy ezt jó explicit formulából az ún. prediktorból kapjuk. Ezt követi egy öt javító implicit — tehát iteráló-korrektor formula.

A prediktor-korrektor módszer használatakor néhány előző pontbeli értéket is fel kell használni. A prediktor-korrektor módszerrel alapuló számítás indításakor ezeket valahogyan elő kell állítani s csak ez után térhetünk át a prediktor-korrektor módszerre. Szokták ajánlani erre a Runge—Kutta módszert. Csakhogy nem nagyon van értelme a prediktor-korrektor módszerre való áttérésnek, ha már egyszer a számítás Runge—Kutte módszerrel megindult.

Minden módszer problémája a rend és a lépésköz hosszának megválasztása. Erre vannak jó javaslatok, de sem a célszerű rend sem a célszerű lépéshossz nem azonos a teljes  $[x_0, b]$  tartományban, úgyhogy a rend és a lépéshossz változtatásának problémáját is gyakorlatilag vagyis programozottan meg kell oldani valahogy. Ez a probléma az ún. merev (stiff) differenciálegyenletek megoldására írt prediktor-korrektor módszer kidolgozása során oldódott meg.

### A stiff differenciálegyenletek

A differenciálegyenletek alkalmazásának számos területén (így a biológiában, magfizikában, folyadékok dinamikájában) és speciálisan a reakciókinetikában is előfordulnak olyan differenciálegyenlet-rendszerek, amelyekben az egyes megoldások összetevői nagyon eltérő változást mutatnak. Így például a

$$\begin{aligned} \frac{dy_1}{dx} &= 998y_1 + 1998y_2 & y_1(0) &= 1 \\ \frac{dy_2}{dx} &= -999y_1 - 1999y_2 & y_2(0) &= 0 \end{aligned}$$

$$y_1(x) = 2e^{-x} - e^{-1000x}$$

$$y_2(x) = -e^{-x} - e^{-1000x}$$

az  $e^{-1000x}$  gyorsan változik, de a számítást az  $e^{-x}$  lassan változó összetevő miatt hosszú intervallumon kell folytatni. Mivel a lépéshossz az  $e^{-1000x}$  tag miatt kicsiny kell legyen — tulságosan megnő a számítás gépedeje az előzőekben ismertetett módszerekkel. Gear módosított prediktor-korrektor módszert dolgozott ki, amely — programozottan választja meg a lépésköz nagyságát, valamint a módszer rendjét és — nem igényli a számítás kezdetén a Runge—Kutta módszer alkalmazását az előírt rendnek megfelelő néhány kezdeti lépés számítására [3,4].

Manapság Gear-módszere polgárjogot nyert a reakciókinetikai számításokban. A reakciókinetikai kutatás és alkalmazása számára a differenciálegyenlet-rendszer numerikus megoldása a leglényegesebb, de korántsem\* az egyetlen számítástechnikai hozzájárulás.

### Számítástechnikai megoldások

Reakciókinetikai számításokra alkalmas és kényelmes programnak három fokozata van. Az input fokozat a differenciálegyenlet-rendszert generálja a megadott mechanizmusból és reakcióparamétereiből a második fokozat számára, amely egy differenciálegyenlet-megoldó procedure-t tartalmaz. Az output fokozat a megoldást a reakciókinetikai számára alkalmas alakban kinyomtatja. Ez az alak többféle is lehet, és az output fokozat paramétereivel lehet az éppen aktuális alakzatot beállítani. Ugyanis a reakciókinetikust nemcsak a differenciálegyenlet megoldás függvényei érdeklik, adott esetben a konverzió, a szelektivitás vagy egyéb másodlagos adatok ismerete is fontos lehet.

A szerzők három programot dolgoztak ki reakciókinetikai-reaktorteknikai számításokra.\*

Ezek áttekintését az 1. táblázat segíti. Mindhárom program ALGOL—IV nyelven készült. A harmadik program — ez idő szerint — csak a SIMUL programrendszerben [1] működőképes és a táblázat output rovatában szereplő „szabványos” megjelölés azt jelenti, hogy a megoldás e programrendszerben definiált áramvektor alakjában áll elő.

### A reakciómechanizmus programozott megfejtése

A reakciómechanizmus megfejtése a reakciókinetika egy korábbi korszakában logikai feladat volt, a számítástechnikai eszközt is igénybevevő mai reakciókinetikus számára programozható számítási feladat. A homogén kinetikában maradvia a feladat megoldása a reakciósebességi állandó átvitelének elvén áll.

\* A programok elérhetők a Vegyipari Számítástechnikai Fejlesztési Társulásnál, 1146 Budapest, Postafiók 141.

\*\*Erről a témáról a cikksorozat egy másik cikke részletesebben szól.

Reakciókinetikai — reaktorteknikai számítások programjai

A program neve	Input fokozat		Megoldó fokozat	Output
	fázisok száma	független változó		
REDI [2]	egy	idő	R.—K.	Grafikus
DIFI	egy	idő	GEAR	Táblázat
DIPA	max. három	hosszúság	R.—K.	Szabványos

A tennivaló ugyanis

— mindazon reakciók kikeresése alkalmas dokumentációból, amelyek szerepelhetnek a komplex reakcióban,

— a reakciókörülményeknek megfelelő modell generálása,

— a komplex reakció szimulálása /vagyis a modellként szolgáló differenciálegyenlet-rendszer numerikus megoldása,

— mindenegybes reakció súlyának kiszámítása eleendően sok időpontban és az előírt súlyt el nem érő reakciók elhagyása.

A visszamaradó reakciók képezik az előírt súlynak megfelelő mechanizmust.

Ha a megfelelő mechanizmus szimulációjával kapott eredmény mérési észleletektől szignifikánsan eltér, az a kérdés merül fel, hogy mi a szignifikáns eltérés oka. Két esetet érdemes megkülönböztetni:

a) a szűrés előtti mechanizmus vagy akár az adekvát mechanizmus helyes ugyan, azonban tartalmaz olyan reakciót vagy reakciókat, amely/ek/nek az irodalomban közölt reakciósebességi állandója pontatlan. Ilyen esetben öröklött hibáról van szó. Ha van bizonyíték (kémiai evidenciák alapján) a mechanizmus helyességére, akkor szó lehet a sebességi állandó helyes értékének kiszámításáról. Ez azonban az eddig tárgyalt feladat fordítottja, az ún. paraméterbecslés.\*\*

b) A mechanizmusban nem vettünk figyelembe olyan nagysúlyú reakció(ka)t, amely(ek) a szakirodalomban nincs(enek) leírva. Ilyen esetben az új reakció(k) létezésének direkt bizonyítására van szükség s ezt követheti a sebességi állandó(k) számítása. Ezzel a feladat ismét csak a paraméterbecslésre van visszavezetve.

Ilyen esetekben a direkt bizonyítás elhagyása a paraméterbecslés előtt nem korrekt eljárás, hiba-propagáció forrása és egyik oka a szakirodalomban közölt kinetikai paraméterek bizonytalanságának. E tény előtérbe helyezi olyan módszerek felkutatását, amelyek elemi reakciók sebességének közvetlen mérését teszik lehetővé. Ez azonban nem programozható önálló kutatási feladat.

### IRODALOM

- [1] Almásy, G. és mások: Bonyolult műveleti egységek matematikai szimulációja Akadémiai Kiadó, Budapest 1973.  
 [2] Benedek, P.—Váczi, P.: Magyar Kémikusok Lapja 28, 623 (1973).

A kvázi-adiabatikus reaktorban előre beállított hőveszteséggel is tudunk dolgozni. Ezt úgy értük el, hogy az adiabatikus jelleget biztosító hőmérséklet-szabályozó alapjelét el lehetett tolni, így bizonyos mértékű, kifelé történő hőáramlást tudtunk megengedni.

Technikai jellegű problémát jelentett, hogy a hőmérséklet mérését hogyan oldjuk meg. Mivel a reaktor készítésének időszakában hazánkban — a ma már a Ganz Műszeripari Művek által licenc alapján gyártott — köpenyhőelem még nem volt beszerezhető, az angol BICC cégtől vásároltunk nyomásálló köpenyben levő, 1,6 mm átmérőjű, kis hőtehetetlenségű hőelemet, amellyel kapcsolatban jó mérés technikai tapasztalataink vannak.

Külön feladatot jelentett számunkra, hogy olyan mérés technikai rendszert csatoljunk az égetőcsőhöz, amelyik a szükséges szabályozási és mérési feladatokat el tudja látni, valamint a kívánt paramétereket folyamatosan regisztrálni is tudja. Az általunk különböző részegységekből összeállított rendszer felépítését későbbi fejezetben ismertetjük.

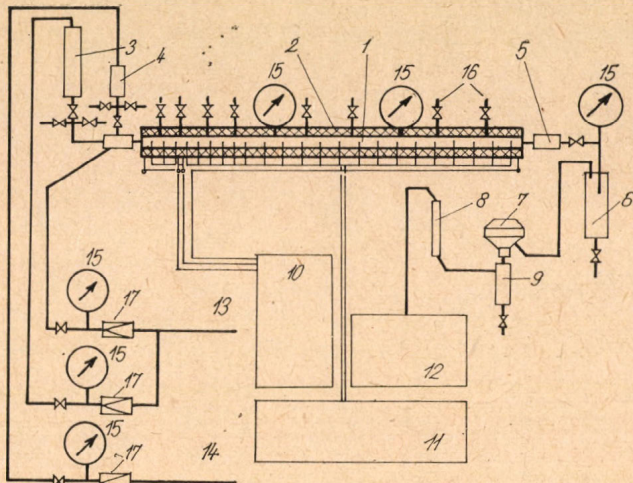
A kvázi-adiabatikus reaktor a tervezett cél elérését lehetővé tette, hiszen sorozatmérésekre volt alkalmas, egy-egy kísérlet időtartama nem haladta meg a néhány órát. Elsősorban alapku-tatás jellegű kérdések tisztázásában, adalékanyag kutatásban, valamint adalékanyagok minősítésénél alkalmaztuk.

Alapvető hiányossága volt azonban korlátozott hosszmérete, így a valós folyamatok tervezéséhez szükséges paraméterek szolgáltatására nem volt alkalmas. További hátrányának számított, hogy továbbfejlesztése igen költséges lett volna.

### Hővezetési reaktorok

Első hőveszteséges reaktorunk még a szakirodalom alapján készült [35], azonban működtetése során olyan tapasztalatokat szereztünk, amelyek lehetővé tették saját tervezésű reaktor készítését is. Az adiabatikus reaktorral végzett kísérleteink alapján megállapítottuk, hogy megfelelő égetési paraméterek beállítása esetén, ha a hőszigetelés megfelelő, vagyis a hőveszteség nem haladja meg a gyakorlati megvalósítás során előforduló értékeket, akkor az alkalmazott homok—olaj—víz rendszerben a stabil égő front fenntartható.

A három elkészített reaktor hossza rendre 2—2—4 m volt, a csövek átmérőjét a már említett elvek figyelembevételével, valamint a beszerezhetőség alapján határoztuk meg. A két rövidebb reaktorunk átmérője 100, illetve 80 mm, a 4 m-es reaktorunknál 70 mm volt. A 100 mm-es átmérőjű reaktor esetében már jelentős hatása volt a gravitációs elkülönülésnek, ezért az égetőcsövet szerelvényeivel együtt hossz tengelye mentén forgathatóra készítettük el. A forgatást pneumatikus automatika végezte, a forgatás iránya 300°-onként változott, percenként kb. kétszer. A pneumatikus és elektromos csatlakozá-



2. ábra. A hőveszteséges reaktorok kapcsolási vázlat

1 égetőcső; 2 szigetelő köpeny; 3 vízdagoló; 4 adalékanyag adagoló; 5 nagynyomású hűtő; 6 nagynyomású szeperator; 7 nyomáscsökkentő szabályozó szelep; 8 rotaméter; 9 atmoszférikus szeperator; 10 hőmérséklet szabályozó; 11 hőmérsékletregisztráló, többszatornás; 12 gáz-elemző; 13 levegő palackról; 14 nitrogén palackról; 15 nyomásmérők; 16 mintavető és nyomásmérő helyek; 17 nyomáscsökkentők.

sok kialakítása nagy feladat volt, viszont sok mérés technikai tapasztalatot szereztünk.

A reaktorok rendszere minden esetben azonos volt, felépítését a 2. ábrán vázoltuk. Mérés és szabályozástechnikai kiszolgálása azonos volt az adiabatikus reaktorunknál említettel. Az égetőcsövet a következő szerelvényekkel láttuk el:

- a hőmérsékletet köpenyhőelemekkel a tengely mentén 100 mm-ként elosztva, a cső közepéig benyúló, tömszelencével tömített egységekkel,
- a nyomást a cső több pontján nagy érzékenységű, nyomásmérő bélyeges cellákkal mértük.
- A cső több pontján folyadék mintavételt tettünk lehetővé.
- Az esetleg szükségessé vált víz és adalékanyag adagoláshoz speciális szerelvényeket alkalmaztunk.
- A termelvények szétválasztását nagynyomású szeperatorban végeztük el.

A csövek palástja mentén többszekciós fűtési zónákat hoztunk létre egyrészt az alaphőmérséklet biztosítása érdekében, másrészt a menet közben kialakult égési folyamat újragyújtásához. Az égetőcső palástjára szerelt fűtőtesteket a csővel együtt alumínium fóliával burkoltuk a sugárzási veszteségek elkerülésére. Tapasztalataink alapján az olajtárolók hőveszteségeinek modellezésre legjobban az azbeszt-paplan hőszigetelés felelt meg. Ezt még esztétikai és technikai okokból alumínium lemezzel burkoltuk.

Az égetőcsövek anyagának kiválasztása egyrészt a beszerzési nehézségek, másrészt a magas technikai követelmények miatt jelentett problémát. Általában Ko fokozatú acélokot alkalmaztunk, a hőelem tartó és mintavételi szerelvényeket különleges hegesztéssel a Dunántúli Kőolajipari Gépgyár erősítette fel a csövekre.

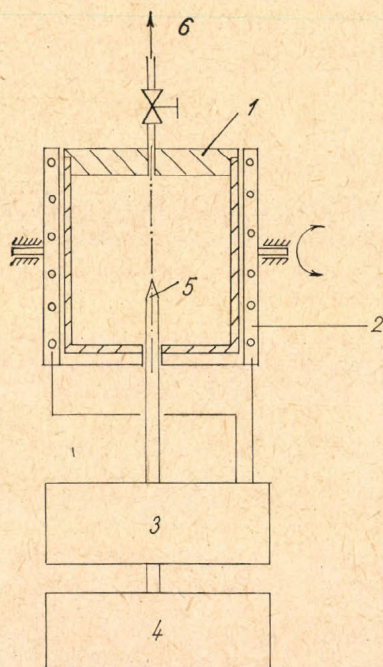
A nagyméretű reaktorokkal egy kísérlet 1—3 napot vett igénybe, ennek előkészítése és utómunkálatai azonban 1,5—3 hétig is eltartottak. Így kisebb sorozatú méréseket végeztünk, amelyeket — a sikertelen kísérleteket is számításba vevő — kísérleti program alapján hajtottunk végre.

A reaktorok élettartama a cső anyagától függően változott, de átlagosan 20 kísérletre terjedt. Ez érthető, ha figyelembe vesszük, hogy az előre haladó, közel 500 °C hőmérsékletű égő front, valamint a levegővel együtt esetleg adagolt víz milyen nagymértékű ciklikus hő- és korróziós igénybevételt jelent.

A reaktorok a kitűzött célok elérését lehetővé tették, így ezeket a továbbiakban is alkalmazni kívánjuk.

### Szénhidrogének oxidációjának tanulmányozására alkalmas reaktorok tervezése és szerkezete

Az in situ elégetéses olajtermelési eljárás ismert változatainak továbbfejlesztéséhez, illetve egy új módszer kidolgozásához jelentős elméleti munkát is kellett végeznünk. Ennek során, és az általunk laboratóriumi körülmények között reprodukált módszerek vizsgálata alapján kint, hogy a folyamat sikeres lejátszódása szempontjából milyen jelentős szerepe van a 260 °C alatt lejátszódó, ún. alacsony hőmérsékletű vagy folyadékfázisú szénhidrogén oxidációs reakciónak [6, 12, 34]. Az alacsony hőmérsékletű oxidáció nomenklatúrát általában a porózus közeg jelenlétében lejátszódó oxidációs folyamatoknál alkalmazzuk.



3. ábra. Statikus rendszerű reaktor kapcsolási vázlata porózus közegen levő kőolaj alacsony hőmérsékletű oxidációjának tanulmányozásához

1 reaktortest; 2 fűtőköpeny; 3 hőmérséklet szabályozó; 4 hőmérséklet regisztráló; 5 köpenyhőelem; 6 gázmintavétel

Kísérleteink során egyrészt kőolajok, másrészt tiszta szénhidrogének oxidációs viselkedését kellett jellemeznünk. Tekintettel arra, hogy oxidációkinetikai adatok megszerzése a kémiai szakirodalomban leírt reaktorokkal általában nem jelent nehézséget, így a tervezési feltételekkel csak gyakorlati szempontok alapján foglalkozunk.

Az oxidációs folyamatok vizsgálatára izoterm reaktorok a legalkalmasabbak. Az általunk leírt reaktoroknak a tárolókban uralkodó körülményeket is teljesíteniük kellett, így nyomását  $20 \cdot 10^5$  Pa-ra, hőmérsékletét max. 200 °C-ra kellett méreteznünk. Az oxidációs kinetikát általában oxigénfogyás alapján állapítottuk meg, így lehetővé kellett tenni a gázminták folyamatos, vagy szakaszos vételét.

### Reaktorok porózus közegen levő kőolaj oxidációjának tanulmányozásához

**Statikus rendszerű reaktor.** A 3. ábrán látható statikus rendszerű alacsony hőmérsékletű oxidációs reaktor fűthető nyomástartó edény, amelynek hőmérséklete 20—200 °C között hőfokszabályozóval tetszőleges szinten tartható. Tervezése során abból indultunk ki, hogy az oxidáció során létrejövő termékek, illetve az oxigén fogyása már jól mérhető legyen az általában elérhető konverzióknál. 300 g-nyi homokolaj keverékből, amelynek olajtartalma 13,5 g olaj/100 g homok volt, számításaink szerint már megfelelő mennyiségű égéstermék keletkezett. Ennek oxidálásához nagy mennyiségű levegőre volt szükség, így a  $20 \cdot 10^5$  Pa nyomás figyelembe vételével az edény térfogatát 2000 ml-ben határoztuk meg. Figyelembe kellett vennünk azt a tényt is, hogy csak szakaszos gázmintázás lehetséges, így több gázminta levétele után sem szabad a nyomásnak jelentősen csökkennie, amit azonban a kiértékelés során még így is figyelembe kellett vennünk.

A fűtést spirális csőfűtőtestekkel oldottuk meg, az edény nagy falvastagsága miatt hőmérsékletbeli inhomogenitást nem tapasztaltunk.

A legnagyobb feladatot a homokra felvitt olajnak és a levegőnek a tökéletes keverése jelentette. Ezt mechanikus rendszerű keverőkkel megoldani nem tudtuk, így az edényt a teljes rendszerrel együtt az ábrán látható módon felfüggesztve tengelye mentén állandóan változó irányban forgattuk. Egy forgatás során az edény kb. 300°-ot fordult.

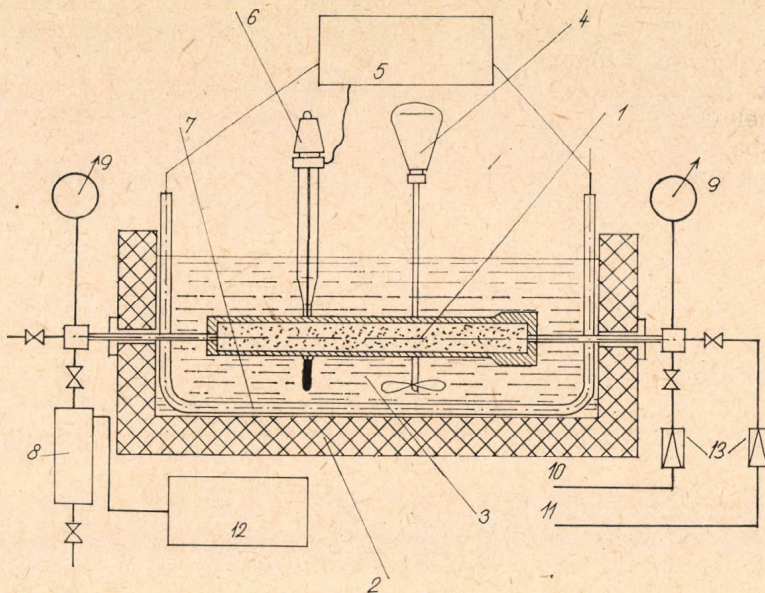
Ez a reaktor, bár elvileg jó eredményeket szolgáltatott, a berendezés technikai fogyatékosságai miatt nem volt alkalmas sorozatmérésekre, így elsősorban a dinamikus rendszerű, hasonló feladatok megoldására alkalmas berendezés fejlesztését tartottuk szem előtt.

**Dinamikus rendszerű reaktor.** A kutatási feladat elérését a pontosabb mérési eredményeket szolgáló, de nehezebben kiértékelhető áramlásos izoterm csőreaktorban, a koncentrációviszonyokat tekintve integrális típusú reaktorban oldottuk meg (4. ábra). A reaktor terve-



4. ábra. Dinamikus rendszerű reaktor kapcsolási vázlat a porózus közegen levő kőolaj alacsony hőmérsékletű oxidációjának tanulmányozásához

1 reaktorcső; 2 folyadékfűrdő; 3 temperáló folyadék, szilikonolaj; 4 keverőmotor; 5 hőmérséklet szabályozó; 6 kontakt hőmérő; 7 csőfűtőtest; 8 szeparátor; 9 nyomásmérők; 10 levegő palackról; 11 nitrogén palackról; 12 gázelemzők; 13 nyomáseszkentők



zésénél elsősorban a hőtechnikai viszonyokat kellett figyelembe vennünk, hiszen egy csőreaktornál homogén, izoterm hőmérséklet biztosítása technikailag nem könnyű feladat. Tapasztalataink szerint a fűtőspirállal történő fűtésnél a homogenitás nem megfelelő, így a hasonló esetekben ritkábban alkalmazott módszerhez, a folyadékfűrdővel történő melegítéshez folyamodtunk. Ebből az az előny is származott, hogy a reaktor átmérőjének kiválasztásánál a jobb hővezetési viszonyok miatt az elméletileg szükséges 28 mm helyett nagyobb átmérővel is dolgozhattunk. Technikai okok miatt 50 mm belső átmérőjű reaktorcsővel dolgoztunk, így ugyanis biztosítani tudtuk a gázok összetételének mérését is. Az integrális jelleg előnyeit az optimális csőhosszúság kiválasztásával emeltük ki. A 300 mm-es aktív hosszon jól mérhető szén-dioxid koncentráció jöhet létre az általában alkalmazott 10% körüli konverzióknál.

A reaktorban a beállított áramlási sebességet, a töltet hőmérsékletét és a gázok nyomását mérjük és regisztráljuk az effluens gázok analízise mellett.

#### Reaktorok porózus közegen levő szénhidrogének oxidációjának tanulmányozásához

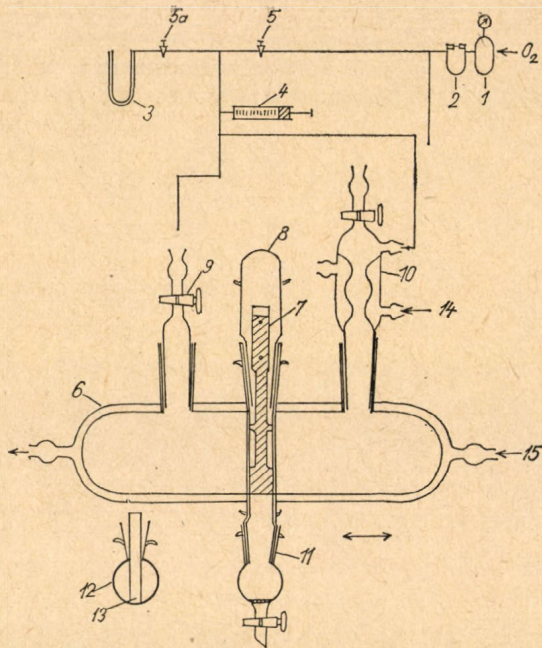
Az általunk alkalmazott kőolajok általában szénhidrogének homológ sorának számos tagját tartalmazó elegyek, így az olajoxidáció kinetikája csak formálisan értékelhető. Az oxidációkinetikában ismeretes módszerekkel a reakciók sémája sem adható meg, hiszen a kindulási anyagban található alkotórészek nagyságrendje meg sem becsülhető. Ezért szükségesnek láttuk, hogy az általunk alkalmazott könnyű (0,83 kg·m<sup>-3</sup> körüli sűrűségű, paraffinos típusú) kőolajok oxidációjának modellezését egyedi szénhidrogéneken, gazdaságossági szempontok figyelembevételével dekánon végezzük el.

n-dekán oxidációjával kapcsolatos eredmények ismertek, de az általunk alkalmazott gyakorlati célok megközelítését az eddigiekhez hasonló vizsgálat típusok végzésével láttuk biztosítottnak. Ezért elsősorban a már ismert statikus és dinamikus reaktoroknak megfelelő rendszerű berendezésekkel kívántuk végezni kísérleteinket. A jelenleg ismertetésre kerülő reaktorok atmoszférikus nyomásra készültek — mivel először a termékek analízisére kellett felkészülnünk —, ezért a reaktorok anyaga üveg.

**Statikus rendszerű reaktor.** A homok felületén végrehajtandó oxidációhoz olyan statikus reaktort szerkesztettünk, amelyben intenzív keveréssel a térbeli homogenitás is elérhető (5. ábra). A kinetika kimérésére és értékelésére ez a modell mutatkozott a legmegfelelőbbnek. A reaktorból szilárd mintát is tudtunk venni egy különleges kialakítású feltét segítségével. A reaktor hőmérsékletét állandó szinten tartottuk, a gázoktól a mintavételt egyszerűen meg lehetett oldani. A reakcióelegy keverése érdekében a reaktort csatlakozó részeivel együtt rázógéphez erősítettük és 6,7 s<sup>-1</sup> rezgésszámmal mozgattuk. Az oxidáció termékeit egyrészt a gázok, másrészt a szilárd anyagból vett mintákból extrahált anyagok vizsgálatával állapítottuk meg.

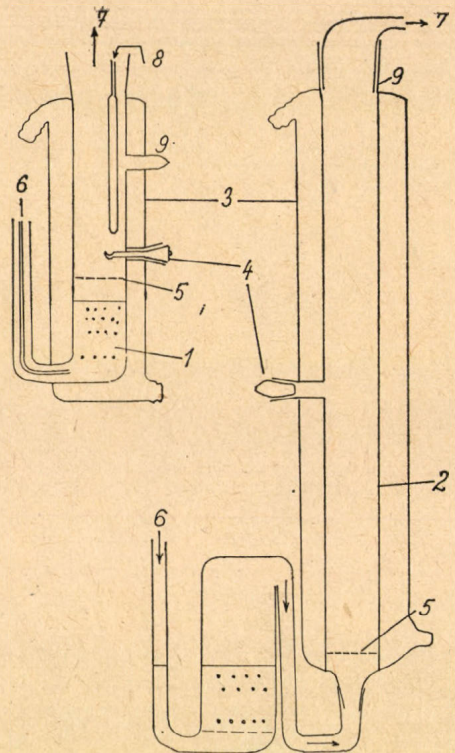
A kialakított reaktor térfogata a hűtővel együtt 98 ml volt. A gáztér térfogata az (5) csaptól kezdve 27 ml. A fecskendő maximális térfogata 30 ml. A reaktorban levő hőmérséklet mérésére a (9) csap helyére a kísérlet elején hőmérő került.

**Dinamikus rendszerű reaktor.** A szakirodalomban hasonló típusú olajjal végzett kísérleteket ismertettek már [34], de tapasztalataink szerint a dinamikus rendszerű reaktorban a porózus anyag felületén a dekán még szobahőmérsékleten is mobil. Ez teljes összhangban áll az irodalmi adatokkal [20], ismeretes ugyanis, hogy paraffin szénhidrogének szétválasztásakor



5. ábra. Dekán felületi oxidációjára szolgáló statikus reaktor

1 szűrővel ellátott szelep szabályozásra; 2 kapilláris U alakú folyadékos differenciál manométer; 3 U alakú differenciál manométer a reaktorban levő nyomás mérésére; 4 fecskendő állandó nyomás fenntartására és az oxigén-fogyás mérésére; 5 üvegsap; 5/a három járatú csap; 6 üveg reaktor köpennyel és mintavevő berendezéssel; 7 Teflon betét; 8 feltét a mintavételhez; 9 csappal ellátott feltét oxigén bevitelére; 10 hűtő; 11 mintavevő Schott szűrővel; 12 alátét a mintavételhez; 13 henger a mintavevő rögzítésére; 14 vízhűtés; 15 víz vagy olajfűtés



6. ábra. Dekán felületi oxidációjára szolgáló dinamikus reaktorok

1 1. típusú reaktor; 2 2. típusú reaktor; 3 termosztáló köpény; 4 mintavétel a szilárd anyagból a reaktor alsó részén; 5 pórusos membrán; 6 oxigén bevezetés; 7 gázsebesség méréshez; 8 hőmérő; 9 mintavétel a szilárd anyagból a reaktor felső részén

az adszorpciós kolonna töltetű szilikátokat alkalmaznak. Jelentős kemisorpció és a felületi hidroxil csoportokkal való kölcsönhatás csak telítetlen szénhidrogének esetében tapasztalható, dekan viszont nem marad meg a szilikagéles kolonnában.

A megoldásra két lehetőség kínálkozott:

1. a közet felületének módosítása úgy, hogy a dekan kötődjék hozzá,
2. új megfontolások alapján más típusú reaktor tervezése.

Az irodalom tanulmányozása azt mutatta, hogy szilikátok felületének tulajdonságait klórszilánok segítségével lehet változtatni [2, 5, 19]. Azt feltételeztük, hogy ha a modifikálás idején dekan is van a felületen, az újonnan keletkezett trimetilszilán csoportok koncentrációja olyan nagy [2], hogy a metilcsoportok hálója sztérikusan gátolja a dekan felületről történő eltávolítását. Az irodalomban ismertett [2] előírások szerint elvégezve a porózus közeg felületének modifikálását sajnos eredményt nem értünk el.

A fentiek után új elvek alapján működő reaktort szerkesztettünk. A szerkesztésnél az alábbiakat kötöttük ki:

- a reaktorba beáramló levegő előzőleg legyen már telített dekan-gőzzel; így megfelelő beállítás esetén amennyi dekan eltávozik a felületről, annyi áramlik be a levegővel együtt a reaktorba;

- a reaktor helyzete célszerűen nem vízszintes, hanem függőleges legyen;
- a levegőáram egyenletesen oszoljon el a felületen.

Ezen elvek alapján a 6. ábrán látható reaktorokat szerkesztettük a kísérletsorozat céljaira. Az 1., 2., és 3. táblázatban összegyűjtött mérési adatok arról tanúskodnak, hogy a módosított

1. táblázat

A dekan felületi koncentrációjának meghatározása az idő függvényében, dekanal telített oxigén átáramlása mellett ( $V_{O_2} = 3 \text{ l/h}$ ;  $t = 80^\circ \text{C}$ )

Átáramlási idő, min	Kvarcminta súlya, g	Analizált dekan mennyisége, g	Dekán/kvarc aránya, %
0	0,4327 (A*)	0,00909	2,15
	0,1910 (B*)	0,00391	2,09
30	0,1457 (A*)	0,00294	2,06
	0,1170 (B*)	0,00240	2,09
60	0,2214	0,00446	2,05
90	0,1685	0,00332	2,01
120	0,2176	0,00450	2,11
180	0,3310	0,00680	2,10

Átlag:  $2,1 \pm 0,04$

A\* és B\* a reaktor felső, ill. középső részén vett minták

2. táblázat

A dekán radiális eloszlása a kvarc felületén  
( $V_{O_2}=3$  l/h;  $t=50$  °C; bemért dekán/homok arány: 0,080)

Mintavétel a centrumtól való távolság függvényében, mm	Analizált dekán/kvarc arány	
	A*	B*
0	0,0746	0,0771
5	0,0750	0,0777
8	0,0750	0,0743
10	0,0754	0,0721

Átlag:  $0,0750 \pm 0,0002$        $0,075 \pm 0,002$

A\* és B\* a reaktor felső, ill. középső részén vett minták

3. táblázat

Dekán felületi koncentrációja dekánnal telített  
oxigénáramban  
( $V_{O_2}=3$  l/h;  $t=80$  °C)

Idő, min	Dekán- koncentráció*		Idő, min	Dekán- koncentráció*	
	A**	B**		A**	B**
0	7,50	7,53	60	7,16	7,50
5	7,68	7,63	65	7,05	7,33
10	7,22	7,39	70	7,55	7,75
15	7,16	7,43	75	7,65	7,62
20	7,58	7,37	80	7,55	7,50
25	7,35	7,41	85	7,84	7,37
30	7,40	7,35	90	7,55	7,30
35	7,16	7,37	120	7,65	7,40
40	7,22	7,80	150	7,55	7,78
45	7,91	7,55	180	7,65	7,65
50	7,50	7,60	210	7,51	7,60
55	7,65	7,75			

Átlag:  $7,5 \pm 0,18$      $7,5 \pm 0,16$

\* g/100 g homok

A\*\* és B\*\* a reaktor felső, ill. középső részén vett minták

reaktorban a dekán egyenletesen oszlik el a felületen és a dekán koncentrációja gyakorlatilag állandó a reaktor hossza és sugara mentén vett mintákban.

(A dekán porózus közeg jelenlétében történő oxidációjára szolgáló statikus reaktort *Karabljov, L.*, a Szovjetunió Tudományos Akadémiája Fizikai, Kémiai Intézetének hazánkban tanulmányúton tartózkodó munkatársa, a dinamikus reaktorokat *Móger, G.* az MTA Központi Kémiai Kutató Intézetének munkatársa készítette az OGIL kutatási megbízása alapján.)

### A reaktortechnikai laboratórium mérő és szabályozó berendezései

Az előző fejezetekben ismertetett reaktorok működtetése a leírtak alapján számos mérési és szabályozási feladat megoldását tette szükségesé. Ebben a fejezetben ezen feladatok megoldási módját, az alkalmazott műszerek rövid leírását kívánjuk ismertetni abból a célból, hogy hasonló típusú mérés-technikai feladatokhoz segítséget nyújtsunk. Leírásunkban az egyes mérhető vagy szabályozható paraméterek szerint kívánunk haladni.

A mérés-technikai rendszer megoldásánál két alapfeltételt kellett figyelembe vennünk:

1. A statikus rendszerű reaktorokat kivéve, áramló rendszerekkel dolgozunk, így a paraméterek folyamatos mérését kell biztosítani.
2. A mért paramétereket folyamatosan regisztrálni kell a dokumentálhatóság és kiértékelhetőség érdekében.

### Hőmérséklet mérése és regisztrálása

A hőmérséklet mérése és regisztrálása általában nem jelent különösebb feladatot, az általunk alkalmazott reaktorokban azonban a mérőeszköznek az alábbi követelményeknek kell megfelelnie:

- 20—600 °C között kis hőtehetetlenséggel mérjen,
- nyomás alatt levő reaktorban tömítetten szerelhető legyen,
- legalább  $20 \cdot 10^5$  Pa nyomásig legyen működőképes,
- a mérendő hőmérséklet változásával lineárisan arányos elektromos jelet szolgáltatson,
- elektromos csatlakozása könnyen szerelhető legyen,
- a mechanikus igénybevételeknek jól ellenálljon, lehetőség szerint hajlítható legyen,
- olcsó legyen.

A kísérletek kezdetén ezeket a feltételeket részben nehezen teljesíthetőnek tartottuk, bár ismeretek voltak előttünk pl. a KFKI-ban használt, a fenti feltételeket kielégítő, de igen drága hőelemek. Piackutatás alapján az angol BICC cég vállalkozott az ún. köpenyhőelemek szállítására, amelyekkel igen jó mérés-technikai tapasztalatokat szereztünk. Két évvel később a Ganz Műszeripari Művek megvásárolta a BICC-től a köpenyhőelemek kiserelési licencét, így azóta a H 10-es anyagú, 1,57 mm átmérőjű köpenybe szigetelten bújtatott, Ni-NiCr anyagú hőelemszalakat tartalmazó, hajlítható, előre kért hosszban szállított, hazai forgalmazású köpenyhőelemeket alkalmazzuk. A hőelemek a viszonylag lassú folyamatot jól tudják követni, élettartamukat csak a tömszelencéknél jelentkező nagy mechanikai igénybevételük korlátozza. A nyomásálló köpeny miatt a tömszelence kialakítása egyszerű, szigetelőanyagként furattal ellátott kettős fémkúpokat használunk.

A regisztrálásnál az okozott nehézséget, hogy pl. a 4 m hosszú reaktornál már legalább 30 mérőhelyen kellett 0—600 °C tartományban a hőmérsékletet rögzíteni; hazai gyártmányú, a célnak megfelelő széles regisztrátumot szolgáltatató készülék pedig nem volt kapható. Jelenleg 2 db 6, és 2 db 12 csatornás hőmérsékletregisztrálóval rendelkezünk. Típusa: MK 3301—8.00, gyártja a VEB Messgerätewerk Erich Weinert, Magdeburg, NDK. A készülék pontíró, széles tartományban állítható a papírsebesség és a leütések mértéke. Tapasztalataink szerint állandó

karbantartás mellett folyamatos üzemre megfelelnek. Az egyik 6 csatornás regisztrálót a nyomások rögzítésére használjuk.

### *A nyomás mérése*

A nyomás, illetve a reaktorok hossza mentén kialakuló nyomásesés ismerete fontos mind a reakciók lefutása, mind a fizikai folyamatok szempontjából. Az első időszakban a széleskörűen alkalmazott Bourdon-csöves manométereket használtuk, majd amikor a MÉRLAB forgalomba hozta félvezetős nyomásmérőit, beszereztük azokat, és jelenleg is jól működnek. Pontosságuk megfelelő, elektromos jelet szolgáltatnak, így a mérőműszeren kijelentkező és regisztrálható a mért nyomás.

### *Gázok áramlási sebességének mérése*

Gázok, esetünkben levegő áramlási sebességének mérése általában nem okoz problémát, de nekünk a mérést  $20 \cdot 10^5$  Pa nyomáson kellett végeznünk. Hazánkban az MKKL gyárt TURBOQUANT márkanéven gázok és folyadékok áramlásának nyomás alatti mérésére is alkalmas turbinás rendszerű áramlásmérőket, de az általunk kért igen kis,  $20\text{--}500 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$  tartományú műszert legyártani nem tudta. Ezért átmeneti megoldásként a reaktorok kilépő végén, a nyomás csökkentése után rotaméterrel mértük a gázok sebességét. Mivel a termékek összetétele már nem felel meg a levegőnek, így a mérés egy változó szisztematikus hibával volt terhelve. Hátránya volt még az is, hogy jele nem regisztrálható, és pontossága csak nagy átlagban megfelelő.

Jelenleg folyik az osztrák UHER cég által gyártott, NW 15, ND 64 típusú, 50 bar nyomású,  $50\text{--}500 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$  méréshatárú műszer, valamint a hozzá tartozó tápegység és regisztráló beszerzése, amely ezirányú mérés technikai gondjainkat meg fogja oldani.

### *A termelt olaj sűrűségének mérése*

A reaktorokban lejátszódó kémiai és fizikai folyamatokat a sűrűség időbeni változásával is jól lehet követni, így szükségessé vált a reaktorokból kitermelt olaj sűrűségének folyamatos mérése.

A folyamatos sűrűségmérést a magasnyomású szeparátor után elhelyezett, MKKL által gyártott, DENSITON típusú differenciális folyadék sűrűségérzékelővel oldottuk meg. Méréstartományja  $400 \dots 3000 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ , pontossága  $0,1\%$ . A mért jel analóg módon kijelenthető vagy regisztrálható.

### *A gáz alakú termékek összetételének mérése*

A kémiai folyamatok során  $\text{CO}$  és  $\text{CO}_2$  keletkezik, a termelt gázban még  $\text{O}_2$  és  $\text{N}_2$  tartalmat kell mérni. Szükség esetén a gázban levő szén-

hidrogének mennyiségét is meg kell tudnunk mondani.

A szén-monoxid-, szén-dioxid- és oxigén-tartalom folyamatos mérése nem egyszerű feladat, csak az erre a célra kialakított célkészülékekkel végezhető el.

A szén-monoxid és szén-dioxid tartalmat Hartmann Braun gyártmányú, URAS 2 típusú infravörös gázanalizátorokkal mérjük, illetve a hozzátartozó regisztrálással rögzítjük.

Az oxigéntartalom mérésére a Műszeripari Kutató Intézet által gyártott OXIMIK Ge—2067 típusú termomágneses oxigénelemzőt alkalmazzuk, amelynek kimenő jelét a GAMMA Művek által gyártott ANALCONT regisztrálással rögzítjük.

A  $\text{CO}$  mérés alsó határa:  $0 \dots 0,01 \text{ tf}\%$ ,  
a  $\text{CO}_2$  mérés alsó határa:  $0 \dots 0,005 \text{ tf}\%$ .

A mérés felső határa mindkét esetben  $100 \text{ tf}\%$  lehet. Oxigén esetében  $0 \dots 21 \text{ tf}\%$  között mérőműszerrel rendelkezünk.

A felsorolt műszerek megfelelő pontosságú folyamatos mérést tesznek lehetővé.

A gáz és folyadékminták részletesebb elemzése érdekében a laboratórium gázkromatográffal is rendelkezik. Típusa CHROMATRON GHCF 18.3, DIGINT  $34 \mu$  típusú integrátorral van ellátva. Használata megegyezik a kémiai laboratóriumokban alkalmazott gyakorlattal.

### *A mérőrendszer kialakítása*

A fontosabb paraméterek mérésének ismertetése után röviden összefoglaljuk a kialakított mérőrendszer jellemzőit. A felsorolt egységeken kívül, amint az ábrákból is kitűnik, számos más mérés és szabályozástechnikai feladatot is meg kell oldanunk. Méréseinket a biztonságtechnikai követelmények betartásával kellett megszervezni, ezért a nagynyomású reaktorok és a mérőrendszer külön helyiségben nyert elhelyezést. Az összeköttetést elektromos kábelekkkel és csővezetékekkel biztosítottuk. Így a reaktorok kezelése a mérőhelyiségből történhet, ma már csak a folyadékok mintavételét kell a reaktor mellett végezni.

Az ismertetett műszereket, a pneumatikus szerelvényeket, tápegységeket a KONTAKTA alkatrészgyár által gyártott KONTASET elnevezésű, építőszekrény rendszerű egységekbe építettük be, ami a legfejlettebb készüléképítés követelményeinek is megfelelő, jól szervizelhető elrendezést tett lehetővé. Az integrált megoldás nagy előnye a kis helyigény.

A pneumatikus rendszer kialakításánál különböző szekunder nyomású, GEC Elliott, BOC és Dräger típusú nyomáscsökkentőket illetve nyomásszabályozókat alkalmaztunk.

A kialakított és jól üzemelő rendszerrel pontosan követhető a mérési folyamatok, a regisztrátumok alapján pedig az utólagos kiértékelés munkája vált könnyebbé.

Itt szeretnék köszönetet mondani munkatársaimnak a közös munka folyamán nyújtott segítségükért és ötleteikért.

## Jelölések

- $C_i$  tüzelőanyagtartalom,  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$   
 $F$  levegőfluxus,  $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$   
 $V_u$  levegő/tüzelőanyag arány  $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$   
 $v$  frontsebesség,  $\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$

## IRODALOM

- [1] Alexander—Martin—Dew: J. Petr. Techn. 14, 1154 (1962).  
 [2] Babin—Kiszelev: Zs. Fiz. Him. 36, 2445 (1962).  
 [3] Bálint, V.: Kőolaj és Földgáz. 8, 289 (1975).  
 [4] Benham—Poettman: Trans AIME. 213, 406 (1958).  
 [5] Boriszenko — Kiszelev — Petrova — Csuiikina — Serbakova: Zs. Fiz. Him. 39, 2685 (1965).  
 [6] Burger—Sahuquet: Soc. Petr. Engrs. J. 12, 410 (1972).  
 [7] Burger—Sahuquet: J. Petr. Techn. 25, 1137 (1973).  
 [8] Burger — Aldea — Carcoana — Petcovici — Sahuquet — Delye: 9th World Petr. Congr. Tokyo, 1975. Panel disc. 14 (4). p. 12.  
 [9] Burger—Sahuquet: Rev. Insti. Fr. Pétr. 32, 141 (1977).  
 [10] Casey, T. J.: J. Petr. Techn. 23, 153 (1971).  
 [11] Couch—Rodriguez: 45th Ann. Fall Meeting of the SPE of AIME. 1970. okt. p. 7.  
 [12] Dabbous—Fulton: Soc. Petr. Engrs. J. 14, 253 (1974).  
 [13] Debiesse, Y.: Rev. Insti. Fr. Pétr. 22, 99 (1967).  
 [14] Farouq, A.: J. Petr. Techn. 24, 477 (1972).  
 [15] Fuchida, T.: Prod. Monthly. 23, 30 (1959).  
 [16] Gottfried, B. S.: Combustion and Flame. 12, 5 (1968).  
 [17] Grant—Szász: Trans. AIME. 201, 108 (1954).  
 [18] Johnson—Burwell: Prod. Monthly. 30, 8 (1966).  
 [19] Kiszelev, A. V.: Disc. Faraday Soc. 40, 205 (1965).  
 [20] Kiszelev—Jasin: Gazo-adszorpcionnaja hromatografija, Moszkva, Nauka, 1967. p. 154—174.  
 [21] Kuhn—Koch: Oil Gas J. 51, 92 (1953).  
 [22] Kuzmenkova—Nenakova—Szafiullin—Szemenova: Neft. Hozj. 51, 43 (1973).  
 [23] Langnes—Belson: Petr. Engr. 37, 92 (1965).  
 [24] Martin—Alexander—Dew: J. Petr. Techn. 10, 28 (1958).  
 [25] Nelson—McNeil: Oil Gas. J. 57, 86 (1959).  
 [26] Nelson—McNeil: Oil Gas. J. 59, 58 (1961).

- [27] Oganov—Makovszkij—Koszarev: Neftj. Hozj. 38, 14 (1960).  
 [28] Penberthy—Ramey: Soc. Petr. Engr. J. 6, 183 (1966).  
 [29] Reed—Reed—Tracht: J. Petr. Techn. 12, 13 (1960).  
 [30] Showalter, W. E.: Soc. Petr. Engrs. J. 3, 53 (1963).  
 [31] Wilson—Wygall—Reed—Gergins—Henderson: Trans. AIME. 213, 146 (1958).  
 [32] Wilson—Reed—Reed—Clay—Harrison: Soc. Petr. Engrs. J. 3, 126 (1963).  
 [33] Wöhlbier, R.: Erdoel Erdgas Z. 81, 435 (1965).  
 [34] Wu—Fulton: Soc. Petr. Engrs. J. 11, 38 (1971).  
 [35] Lőrincz—Rácz: Kőolaj és Földgáz, 4, 33 (1971).

## РЕЗЮМЕ

Один из методов внутрипластового горения, экономически выгодно используемый в Венгрии разрабатывается в ОГИЛ с 1969-ого года. В статье описываются основные принципы конструкции сжигательных труб, применяемых для исследования процесса; показывается давлениеустойчивый квази-адиабатический реактор, а также типы реакторов с потерями тепла, в которых кроме окислительных процессов одновременно происходят и сложные физические процессы. Для изучения низкотемпературных окислительных реакций нефти, происходящих в пористой среде, были сконструированы реакторы статической и динамической системы. На сходной основе были сконструированы и реакторы атмосферного давления, используемые для изучения окислительных процессов декана в пористой среде; декан применяется в процессах в качестве модельной жидкости легкой нефти.

## SUMMARY

Since 1969, OGIL has dealt with the development of a variant of oil recovery by in situ combustion to be used economically even under domestic conditions. The paper describes the planning principles of combustion tubes suitable for using them to investigate the process. The pressure quasiadiabatic reactor and types of heat loss reactors are also discussed where, in addition to oxidation processes, complicated physical phenomena interact simultaneously. For studying low-temperature oxidation reactions of oils in porous medium, pressure-tight, static and dynamic reactors were made. Reactors used at atmospheric pressure for the oxidation of decane, as a model material of light oils, on the surface of porous medium are built on similar principles.

## Helyreigazítás

Lapunk 32. évfolyam, 9. sz.-ban megjelent „Korszerű gázkromatográfiás oszlopok” c. cikk szövegéhez.

1. 462. oldal, bal oldali oszlop, utolsó bekezdés: ETP helyett HETP.  
 2. 463. oldal, 4. ábra címében az irodalom helyesen: [13].  
 3. 464. oldal (apróbetűs részben): [2] helyett [14];  $\text{BeCO}_3$  helyett:  $\text{BaCO}_3$ ; [3] helyett [15] és [4] helyett [16].

4. 464. oldal, 5. ábra címében az irodalom helyesen: [13].  
 5. 465. oldal, bal oldali oszlop, utolsó bekezdés: [1] helyett [13].  
 6. 465. oldal, 2. pont, második sor: az irodalom helyesen: [17]. Ugyanitt 3. pont, első sor helyesen: [18].  
 7. 466. oldal, kiegészítés az irodalomhoz: [17] K. Grob és G. Grob: Chromatographia 5 3 (1972); [18] P. M. J van den Berg és Th. P. H. Coxi: Chromatographia 5 301 (1972).