

## A VEGYÉSZMÉRNÖKI TUDOMÁNY ALAPJAI V.

## Stacionárius működésű reaktorok szabadsági foka

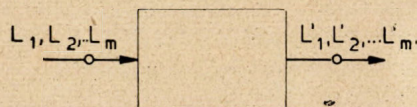
BENEDEK PÁL\*

Megemléttük már más alkalommal is, hogy valamely műveleti egység szabadsági fokát, mindig csak meghatározott szempontból lehet értelmezni. Így áll a dolog azokkal a műveleti egységekkel is, amelyeket az jellemez, hogy bennük kémiai reakció játszódik le. Az ilyen műveleti egységeket mindig reaktoroknak fogjuk nevezni, egyéb elnevezéseket (konverter stb...) csupán szinonimaként fogunk használni.

Vizsgáljuk meg először a reaktorok szabadsági fokát sztöchiometriai szempontból.

## Kémiai reaktorok sztöchiometriai szabadsági foka

Az 1. ábrán felrajzolt reaktorba olyan reakcióelegy lép be, amely  $m$  komponenst tartalmaz, a kilépő elegy pedig  $m'$  komponenst. Éppen ezért



1. ábra

kézenfekvő, hogy nem írhatunk fel tömegmérleget egyetlen komponensre sem, mert hiszen az aktív komponensek mennyisége a belépő és a kilépő áramban nem egyenlő. Az összes belépő mennyiség azonban egyenlő az összes kilépő mennyiséggel és ezért ha az egyes komponensek mennyiségét a mólsúly és a mólszám szorzataként adjuk meg

$$L_i = N_i M_i$$

akkor a reaktor brutto tömegmérlege:

$$\sum_i^m N_i M_i - \sum_i^{m'} N'_i M_i = 0; \quad i = 1, 2, \dots, m \quad (1)$$

alakban írható fel. Ez egyszersmind a reaktorban lezajló kémiai átalakulások bruttó sztöchiometriai egyenlete. A bruttó sztöchiometriai egyenletben szereplő mólsúly összetett mennyiség:

$$M_i = \sum_j^k \alpha_{ij} A_j; \quad j = 1, 2, \dots, k \quad (2)$$

ahol  $\alpha_{ij}$  jelenti a  $j$ -ik alkotóelem sztöchiometriai indexét az  $i$ -ik vegyületben (a víz  $H_2O$  képletében a hidrogén sztöchiometriai indexe 2, az oxigéné 1), a  $k$  az alkotóelemek száma,  $A_j$  pedig a  $j$ -ik alkotóelem atomsúlya.

A mólsúlyra felírt (2) összefüggést (1) egyenletbe helyettesítve a bruttó tömegmérleg egyenlete annyi specifikus (alkotóelemenkénti) tömeg-

mérlegre bontható, amennyi az alkotóelemek száma:

$$\sum_i^m N_i \alpha_{ij} A_j - \sum_i^{m'} N'_i \alpha_{ij} A_j = 0; \quad j = 1, 2, \dots, k \quad (3)$$

A tömegmegmaradás elve ezúttal tehát nem a komponensekre mérvadó, hanem az alkotóelemekre. Ha a reaktorokban szénhidrogének pirolízise játszódik le, akkor tömegmérleget karbonra és hidrogénre, ha szénhidrogének parciális oxidációjáról van szó, akkor tömegmérleget karbonra, hidrogénre és oxigénre, ha szénhidrogének égése valósul meg, akkor tömegmérleget karbonra, hidrogénre, oxigénre és nitrogénre lehet felírni. Nem nehéz most már a reaktor sztöchiometriai szabadsági fokát meghatározni, mert hiszen a (3) egyenletrendszerben szereplő változók ( $N_i, N'_i$ ) száma:  $m + m'$ , az egyenletek száma pedig:  $k$ . Az 1. ábrán vázolt reaktor sztöchiometriai szabadsági foka ezek szerint:

$$F = m + m' - k \quad (4)$$

Ha a belépő áram mennyisége komponensenként rögzítve van, a kilépő áramban ( $m' - k$ ) komponens mennyiségét rögzíthetjük. Ez más szóval azt jelenti, hogy a fennmaradó komponensek mólszámát ( $m' - k$ ) független változónak választott komponens mólszámának függvényében fejezhetjük ki:

$$N'_i = f_i(N'_1, N'_2, \dots, N'_{(m'-k)}) \quad (5)$$

$$i = (m' - k + 1), (m' - k + 2), \dots, m'$$

Erre az eljárásra olyankor van szükség, ha a kilépő áram összetételét akarjuk meghatározni s ezt olyan (pl. egyensúlyi vagy kinetikai) feltételek szabályozzák, amelyek nem teszik lehetővé az ( $m' - k$ ) számú komponens mólszámának rögzítését.

Itt most az a kérdés merül fel, hogy a bruttó sztöchiometriai egyenletet hány és milyen egyszerű független sztöchiometriai egyenletre lehet felbontani. Ebből a szempontból nem is lényeges, hogy az egyes reakcióknak mi az egymáshoz viszonyított hányada, csupán számukról és a konkrét egyenletekről van szó. E kérdés eldöntésére írjuk fel a kilépő áramban szereplő valamennyi komponens egyatomos elemeiből való képződésének sztöchiometriai egyenletét. Ezek nyilván független egyenletek.

Így a következő egyenletrendszerhez jutunk:

$$\sum_j^k \alpha_{ij} A_j = M_i \quad \begin{matrix} i = 1, 2, \dots, m' \\ j = 1, 2, \dots, k \end{matrix} \quad (6)$$

\* Veszprémi Vegyipari Egyetem.

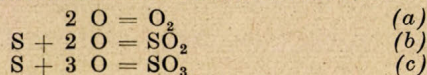
Ebben az egyenletrendszerben reagáló komponensként az  $A_i$  alkotóelemek is szerepelnek, holott ilyenek a reakcióegyben nincsenek. Ezek azonban a közönséges egyenletrendszerek megoldásánál használt kiküszöböléses módszerrel rendre eltávolíthatók az  $m'$  egyenletes egyenletrendszerből s akkor csupán

$$r \equiv m' - k \quad (7)$$

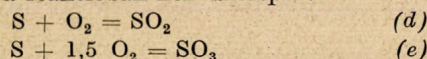
olyan független egyszerű sztöchiometriai egyenlethez jutunk, amelyekben az alkotóelemek már nem szerepelnek, de tetszés szerinti komponens legalább is egy egyenletben előfordul. Ezért szokás  $r$ -t a reaktorban lejátszódó független reakciók számának nevezni.

A független reakciók sztöchiometriai egyenletének előállítására néhány egyszerű példát mutatunk be.

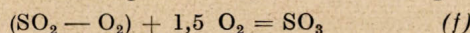
1. Vizsgáljuk meg a kénsavgyári kontakt kemencét. A szereplő komponensek  $O_2$ ,  $SO_2$ ,  $SO_3$  (a nitrogén iners s így ezzel nem foglalkozunk). Írjuk fel a komponensek képződési reakcióját az elemekből s így (6) egyenletrendszerünk a következő konkrét alakot ölti:



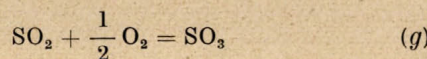
Helyettesítsük (a)-t a másik két egyenletbe, mivel elemi oxigén a reakcióban nem szerepel:



Helyettesítsük a (d) egyenletet az (e)-be mivel elemi kén a reaktor komponensek között nem szerepel:



azaz:]

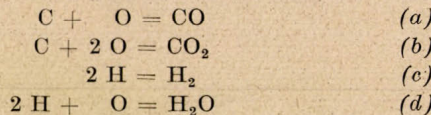


Látható, hogy a kéndioxid oxidáció ismert egyenletéhez minden előzetes feltevés nélkül jutottunk el. A független reakciók száma (7) képlet szerint is egy:

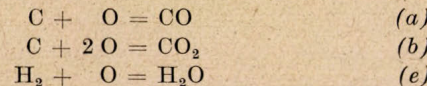
$$r = (3 - 2) = 1$$

2. Vizsgáljuk meg a szénmonoxidkonverzió ismert reakcióját. A reaktorba  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$  és  $H_2$  elegye lép be és ezek a komponensek szerepelnek a kilépő gázban is más összetételben. A független reakciók száma a (7) összefüggés szerint egy. Keressük meg ezt az egy sztöchiometriai egyenletet.

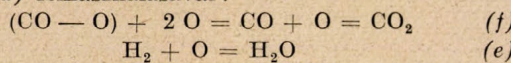
Írjuk fel ismét a négy komponens képződési reakcióját az elemekből a (6) egyenletrendszernek megfelelően:



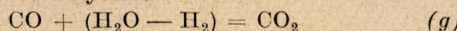
A (c) reakciót a (d)-be helyettesítjük, mivel elemi hidrogén a reaktorkomponensek közt nem szerepel, tehát marad



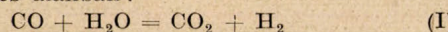
Elemi karbon sem szerepel, tehát írhatjuk (b) helyett (a) felhasználásával:



Elemi oxigén sem szerepel, tehát írhatjuk (e) egyenletet (f)-be helyettesítve:



vagy a szokásos alakban:

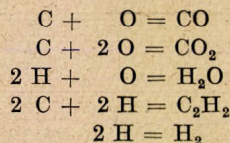


ami nem egyéb mint a vízgázreakció ismert egyenlete.

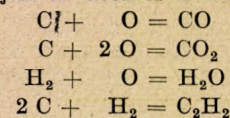
3. Közismert dolog, hogy a metán parciális oxidációjakor keletkező gázban a következő öt fő komponens szerepel:  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $C_2H_2$ ,  $H_2$ ,  $H_2O$ . Mivel ez az öt komponens összesen három alkotóelemből épül fel a független reakciók száma (7) egyenletünk szerint, kettő:

$$r = 5 - 3 = 2$$

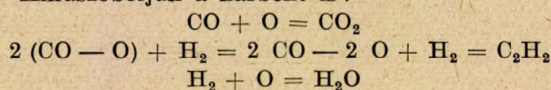
Milyen független sztöchiometriai egyenletek felelnek meg ennek az eredménynek? Ismét a (6) egyenletrendszer skémájának megfelelően felírjuk az öt keletkező komponens elemekből való képződési reakcióját:



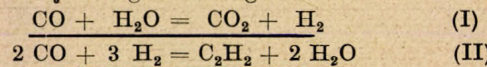
Kiküszöböljük az atomos hidrogént:



Kiküszöböljük a karbonat is:



Kiküszöböljük végül az oxigént:

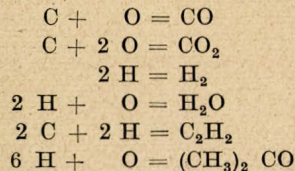


Ennek a két reakcióegyenletnek nagy szerep jut a metán parciális oxidációjára szolgáló reaktorok számításakor [1].

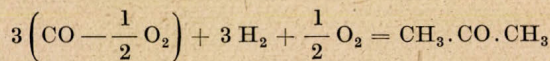
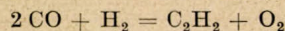
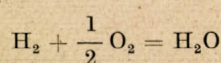
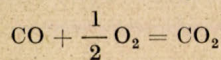
4. Ismeretes, hogy a metán parciális oxidációjakor keletkező acetiléntartalmú gázból  $ZnO$  katalizátoron acetont lehet előállítani [7]. Egy ilyen reaktorban a független kémiai reakciók száma három:

$$r = 6 - 3 = 3$$

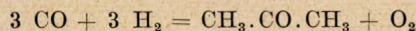
Vezessük le ezt a három egyenletet kiküszöböléses módszerünkkel:



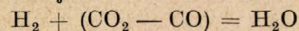
Elemi karbon és hidrogén nem szerepel a reaktorkomponensek között, ezért írhatjuk



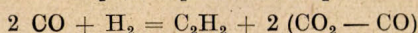
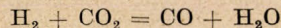
s ez utóbbi:



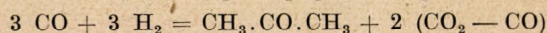
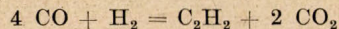
Elemi oxigén sem szerepel a reaktorkomponensek között, tehát írhatjuk:



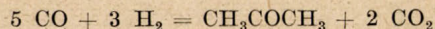
azaz:



azaz:



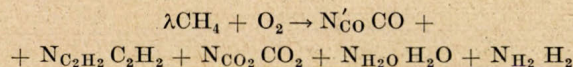
azaz:



Mindenesetre meg kell jegyeznünk, hogy a most vázolt kiküszöböléses eljárással kapott sztöchiometriai egyenletek semmit sem mondanak a reaktorban végbemenő folyamatok tényleges lebonyolódása, mechanizmusa szempontjából. A reakciómechanizmus felderítése egészen más természetű probléma.

5. A metán parciális oxidációjának példájához visszatérve kísérjük meg az (5) egyenletnek megfelelően ( $m' - k$ ) azaz két komponens mólszámának függvényében a másik három komponens mólszámát megadni.

A metán parciális oxidációjának bruttó sztöchiometriai egyenlete a következő:



Ebben az egyenletben  $\lambda$  a betáplálásra kerülő metán-oxigén elegy összetételét jellemzi.

Az előbb tárgyalt I. és II. független reakciók közül a  $\text{CO}_2$  csak az elsőben, a  $\text{C}_2\text{H}_2$  csak a másodikban szerepel. Ezért célszerű lesz ezek mólszámát tekinteni független változóknak. A (3) egyenletrendszer szerkezetének megfelelően a következő három specifikus tömegmérték adódik a bruttó sztöchiometriai egyenletből: karbonmérleg:

$$\lambda = \text{N}_{\text{CO}} + 2 \text{N}_{\text{C}_2\text{H}_2} + \text{N}_{\text{CO}_2} + 0 + 0$$

hidrogénmérleg:

$$4 \lambda = 0 + 2 \text{N}_{\text{C}_2\text{H}_2} + 0 + 2 \text{N}_{\text{H}_2\text{O}} + 2 \text{N}_{\text{H}_2}$$

oxigénmérleg:

$$2 \lambda = \text{N}_{\text{CO}} + 0 + 2 \text{N}_{\text{CO}_2} + \text{N}_{\text{H}_2\text{O}} + 0$$

Ebből az egyenletrendszerből  $\text{N}_{\text{CO}}$ ,  $\text{N}_{\text{H}_2}$ ,  $\text{N}_{\text{H}_2\text{O}}$  kifejezhető  $\text{N}_{\text{C}_2\text{H}_2}$ ,  $\text{N}_{\text{CO}_2}$  paraméterekkel, s kapjuk:

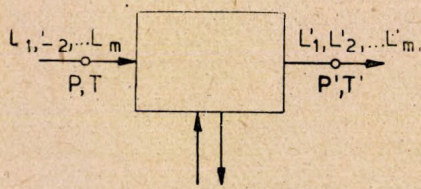
$$\text{N}_{\text{CO}} = \lambda - 2 \text{N}_{\text{C}_2\text{H}_2} - \text{N}_{\text{CO}_2}$$

$$\text{H}_2 = \text{N}_{\text{C}_2\text{H}_2} - \text{N}_{\text{CO}_2} - \lambda + 2$$

$$\text{H}_2\text{O} = \text{N}_{\text{CO}_2} + 3 \lambda - 2 - 3 \text{N}_{\text{C}_2\text{H}_2}$$

### Hőforgalmat lebonyolító reaktorok szabadsági foka

A 2. ábrán felrajzolt reaktorba  $P$  nyomáson és  $T$  hőmérsékleten olyan reakcióelegy lép be, amely  $m$  számú komponenset tartalmaz, míg a kilépő elegy  $P'$  nyomáson és  $T'$  hőmérsékleten  $m'$  komponenset. Emellett a reaktor  $Q$  cal/h hőforgalmaz a környezettel. A reaktorban lejátszódó változásokra érvényesek természetesen a (3) specifikus tömegmérlegegyenletek.



2. ábra

Emellett érvényes még a következő entalpiamérleg is:

$$\sum N_i h_i + Q = \sum N'_i h'_i \quad (8)$$

ahol  $h_i$  jelenti az  $i$ -ik komponens parciális moláris

entalpiáját, a valamely rögzített hőmérsékleten és nyomáson levő alkotóelemekhez képest.

A kémiai reaktorokat adiabatikusnak nevezik akkor, ha  $Q = 0$ ; izotermnek nevezik akkor, ha  $Q = \Delta H_r$ , ahol az egyenlet jobb oldala mindazon entalpiaváltozások algebrai összege, amelyek a reaktorban  $T' = T$  hőmérsékleten végbemennek. Az olyan reaktorokat nevezik politropnak, amelyek hőforgalmára érvényes:

$$Q < Q < \Delta H_r.$$

A reaktort leíró adatokat és meghatározó egyenleteket az 1. táblázatban foglaltuk össze.

1. táblázat

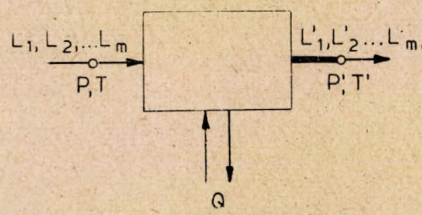
I. A leíró adatok	
jellege	száma
1. Mennyiségi adatok ( $L_1, L_2, \dots, L_m, L_1, L_2, \dots, L_m$ )	$m + m'$
2. Fizikai adatok ( $P, T, P', T'$ )	4
3. Hőforgalom ( $Q$ )	1
Ez összesen	$m + m' + 5$
II. Az egyenletek	
jellege	száma
1. Tömegmérleg (minden alkotóelemre)	$k$
2. Entalpiamérleg	1
Ez összesen	$k + 1$

A reaktor szabadsági foka a független reakciók számát definiáló (7) figyelembevételével:

$$F = m + r + 4 \quad (9)$$

### Homogén egyensúlyi reaktorok szabadsági foka

Az olyan reaktort nevezzük homogén egyensúlyi reaktornak, amelynek egyetlen és homogén fázisban levő kilépő áramában levő komponensek egymás közt kémiai egyensúlyban vannak (3. ábra).



3. ábra

Az előző reaktortípushoz képest itt újabb megkötő feltételek lépnek fel. A kémiai egyensúly ismert feltétele.

$$\sum \nu_{ij} \mu_i = 0; \quad j = 1, 2, 3 \dots r \quad (10)$$

ahol  $\mu_i$  jelenti az  $i$ -ik komponens kémiai potenciálját a kilépés helyén uralkodó  $P'$  és  $T'$  hőmérsékleten és nyomáson, míg  $\nu_{ij}$  jelenti az  $i$ -ik kom-

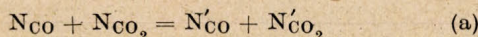
ponens sztöchiometriai koefficiensét a  $j$ -ik független reakcióban. Ilyen feltétel összesen  $r$  számú létezik, mert hiszen kimutattuk, hogy a végső összetétel szempontjából mérvadó független reakciók száma  $r$  és nyilvánvaló, hogy ezek mindegyikére alkalmazni kell az egyensúly (10) feltételét. A homogén egyensúlyi reaktor szabadsági foka mindössze :

$$F = m + 4 \quad (11)$$

Érdekes, hogy a kilépő komponensek számára vonatkozó utalás az egyenletben nem szerepel.

6. Példaképpen foglalkozunk a szénmonoxid konverterrel. A 3. példában már megmutattuk, hogy ebben egyetlen — nevezetesen az (I) — reakció játszódik le.

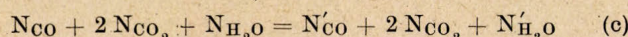
Ha rögzítjük a belépő áram összetételét és mennyiségét ( $N_{CO}, N_{CO_2}, N_{H_2}, N_{H_2O}$ ), hőmérsékletét ( $T$ ), nyomását ( $P$ ), valamint a kilépő gáz nyomását ( $P'$ ), végül a reaktor hőforgalmát ( $Q$ ) vagyis összesen 8 technológiai adatot, akkor a reaktornak nincs további szabadsági foka, mert hiszen a most levezetett (11) egyenlet szerint  $F = 8$ . Ez viszont azt jelenti, hogy a reaktorokból kilépő egyensúlyi gázelegy hőmérséklete ( $T'_E$ ), mennyisége és összetétele ( $N'_{CO}, N'_{CO_2}, N'_{H_2}, N'_{H_2O}$ ) egyértelműen meghatározott. Ezt az összetételt és a hőmérsékletet a három specifikus tömegmérlegből, az entalpiamérlegből és az egyensúlyi feltételből lehet kiszámítani. Írjuk fel ezeket az egyenleteket : karbonmérleg :



hidrogénmérleg :



oxigénmérleg :



entalpiamérleg :

$$\begin{aligned} (N'_{CO_2} - N_{CO_2}) \Delta H_r + N_i C_i (T - 273) + Q = \\ = N'_i C'_i (T'_E - 273) \end{aligned} \quad (d)$$

egyensúlyi egyenlet :

$$K_{T'_E} = \frac{N'_{CO_2} \cdot N'_{H_2}}{N'_{CO} \cdot N_{H_2O}}$$

Az egyenletrendszerben :

$\Delta H_r$  az (I) reakció reakcióhője,  
 $C_i$  az  $i$ -ik komponens átlagos mólhője 273 és  $T$  K° között,

$C'_i$  az  $i$ -ik komponens átlagos mólhője 273 és  $T'_E$  K° között,

$K_{T'_E}$  az (I) reakció egyensúlyi állandója  $T'_E$  hőmérsékleten.

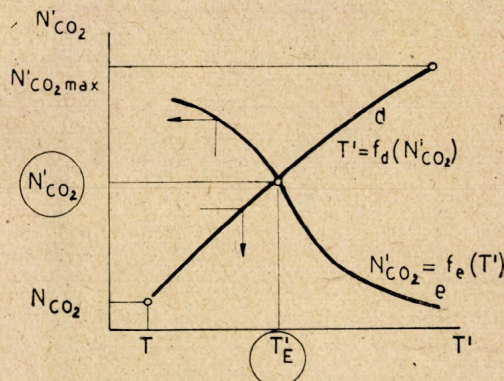
Magyarázatra szorul az entalpiamérleg. Ennek baloldalán az első tag a reakcióentalpiát, a második a  $T$  hőmérsékletre előmelegített belépő gáz relatív entalpiáját, a harmadik a hőforgalmat jelenti. A jobb oldalon a  $T'_E$  hőmérsékletű egyensúlyi gázelegy relatív entalpiája áll.

Az első három egyenlet segítségével  $N'_{CO}, N'_{H_2}$  és  $N'_{H_2O}$  egyszerűen kiküszöbölhető oly módon, ahogy

azt az (5) példában bemutattuk és akkor az entalpiamérleg és az egyensúlyi egyenlet marad vissza úgy, hogy már csak két ismeretlent tartalmaznak  $N'_{CO_2}$ -t és  $T'_E$ -t. A vegyészmérnöki gyakorlatban az egyenletrendszer megoldására a következő grafikus módszert használjuk.  $T' - N'_{CO_2}$  diagramban (4. ábra) felrajzoljuk a reakcióelegy ( $d$ ) egyenlettel számított kilépő hőmérsékletét  $N'_{CO_2}$  függvényében (a rajzon ez a  $d$  görbe). Ugyanebben a diagramban felrajzoljuk a gázelegy ( $e$ ) egyenlettel számított egyensúlyi összetételét (amit  $N'_{CO_2}$  egyértelműen megad) a  $T'$  függvényében (a rajzon ez az  $e$  görbe). Mivel exoterm reakcióról van szó, világos, hogy a ( $d$ ) növekvő, az ( $e$ ) fogyó függvény. A két görbe metszéspontja adja  $T'_E$  és  $N'_{CO_2}$  ( $d$ ) és ( $e$ ) egyenletet is kielégítő összetartozó értékét, vagyis a kilépő egyensúlyi elegy keresett hőmérsékletét és összetételét.

Az (I) vízgáz reakció egyensúlya nem áll be pillanatszerűen abban az alacsony hőmérséklettartományban, amelyet iparilag alkalmaznak.

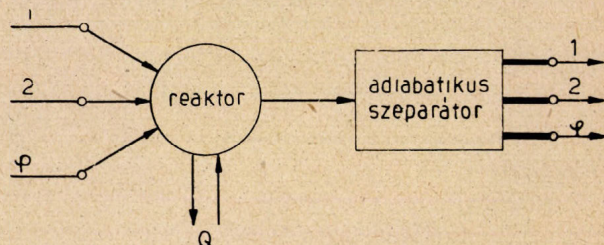
A katalitikus CO-reaktorok kinetikai tartományban működnek. A CO átalakulásának mértékét egyébként azonos körülmények között, a tartózkodási idő határozza meg és a konverzió nem éri el az egyensúly által különben megengedett mértékét. Magas hőmérsékleten azonban, például lángokban, a vízgázreakció egyensúlya pillanatszerűen beáll.



4. ábra

### Nem-homogén reaktor szabadsági foka egyidejű fázisegyensúly és kémiai egyensúly esetére

Az 5. ábra olyan egyensúlyi reaktoregységet tüntet fel, amelyet az jellemez, hogy a reaktorba  $\varphi$  számú, egyenként homogén anyagáram lép be és onnan  $\varphi'$  távozik. A belépő komponensek száma  $m$ , a kilépőké  $m'$ . A kilépő  $m'$  komponens egymással kémiai egyensúlyban van és amellet a kilépő homogén fázisok egymással is fázisegyensúlyban vannak.



5. ábra

Nem nehéz egy ilyen reaktor szabadsági fokát meghatározni. A szokásos módon járunk el, a számítást a 2. táblázatban végeztük el.

2. táblázat

I. A leíró adatok	
jellege	száma
1. Mennyiségi adatok.....	$\varphi m + \varphi' m'$
2. Fizikai adatok (nyomás és hőmérséklet)	$(\varphi + \varphi')$
3. Hőforgalom .....	1
Ez összesen .....	$\varphi(m+2) + \varphi'(m'+2) + 1$
II. Az egyenletek	
jellege	száma
1. Tömegmérleg (minden alkotóelemre) ..	$k$
2. Entalpiamérleg .....	1
3. Fázisegyensúly (minden komponensre)	$(\varphi' - 1)$ $(m' + 2)$
4. Kémiai egyensúly (minden független reakcióra).....	$m' - k$
Ez összesen .....	$(\varphi' - 1)$ $(m' + 2) + m' + 1$

A táblázat adataiból következik, hogy a nem homogén egyensúlyi reaktor szabadsági foka:

$$F = \varphi'(m + 2) + 2 \quad (12)$$

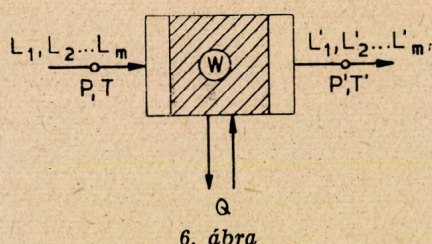
ami teljes összhangban van előző (11) egyenletünkkel. Ha ui. homogén reaktorról van szó, vagyis  $\varphi = 1$ , akkor (12) átmege az előző (11) egyenletbe.

Nemhomogén egyensúlyi reaktorok ritkán szerepelnek a gyakorlatban. Néhány speciális esetet tárgyal Nyúl Gyula „reakciós desztilláció” gyűjtőcímen [2]. A „reakciós abszorpció”-ra Preisch ad példát [3]. A nemhomogén egyensúlyi reaktor két szép metallurgiai példáját mutatja be Denbigh [4].

**Kinetikai tartományban működő homogén reaktorok szabadsági foka**

Az eddigi tárgyalás során nem foglalkoztunk a reaktor főméreteinek leírásával. Erre nem is volt szükség, mert a sztöchiometria, az entalpiamérleg vagy az egyensúlyi helyzet szempontjából indifferens a reaktor mérete, helyesebben szólva térfogata, amely meghatározza a reakcióelegy tartózkodási idejét a reaktorban. Valóban, ha a reaktor térfogata  $W$  ( $m^3$ ) és a betáplált reakcióelegy mennyisége  $L$   $Nm^3/óra$ , akkor a  $W/L$  hányados idő dimenziójú adata a reaktornak, amelyet a továbbiakban fiktív tartózkodási időnek fogunk nevezni. A konverzió mértéke egyébként változatlan feltételek mellett ennek a fiktív tartózkodási időnek kizárólagos függvénye.\*

\* E helyen csakis olyan reakciókkal foglalkozunk, amelyekre ez a feltétel érvényes. Megfontolásainkat a diffúziós tartományban működő reaktorokra minden nehézség nélkül ki lehet terjeszteni.



6. ábra

Számítsuk ki a térfogatával is leírt, kinetikai tartományban működő homogén reaktor (6. ábra) szabadsági fokát. A számítást a 3. táblázatban végeztük el. A táblázathoz csupán azt a magyarázatot fűzzük, hogy minden független reakció időbeli lefolyásának leírására egy-egy kinetikai egyenletet kell felhasználni. (A kinetikai egyenletek tárgyalására e cikksorozat egy később megjelenendő részében fogunk részletesen kitérni.)

3. táblázat

I. A leíró adatok	
jellege	száma
1. Mennyiségi adatok .....	$m + m'$
2. Fizikai adatok .....	4
3. Geometriai adatok .....	1
4. Hőforgalom .....	1
Ez összesen .....	$m + m' + 6$
II. Az egyenletek	
jellege	száma
1. Tömegmérleg.....	$k$
2. Entalpiamérleg .....	1
3. Kinetikai egyenletek ( $r$ ) .....	$m' - k$
Ez összesen .....	$m' + 1$

A kinetikai tartományban működő homogén reaktor szabadsági foka a 3. táblázat adatai szerint:

$$F = m + 5 \quad (14)$$

7. Az előző példában említést tettünk arról, hogy a gyakorlatban használatos CO-konverterek kinetikai tartományban működnek és azokban a véges tartózkodási idők alatt a reakcióelegy nem éri el a konverzió termodinamikai határát. Egy ilyen konverter szabadsági foka (14) képletünk szerint  $F = 9$ . A szabadsági fokok terhére rögzítsük a következő technológiai paramétereket:

$L_{CO}, L_{CO_2}, L_{H_2}, L_{H_2O}, P, P', T, Q$  és  $W$ .

Ebből következik, hogy a reaktort elhagyó gáz  $T'$  hőmérséklete, mennyisége és összetétele ( $L'_{CO}, L'_{CO_2}, L'_{H_2}, L'_{H_2O}$ ) egyértelműen meghatározott. Ezt az összetételt és a kilépő gáz hőmérsékletét a három specifikus anyammérlegből, az entalpiamérlegből és a kinetikai egyenletből kiszámíthatjuk. Az öt egyenletből négy megegyezik a (6) példában tárgyalt (a), (b), (c) és (d) egyenlettel, az ötödik — kinetikai — egyenlet pedig a következő:

$$\frac{d\alpha}{d\left(\frac{W}{L}\right)} = k(\alpha_E - \alpha) \quad (15)$$

ahol  $\alpha$  a konverziót,  $\alpha_E$  az egyensúlyi konverziót,  $k$  pedig a reakciósebességi állandót jelenti. Adiabatikuss reaktorra a következő egyenlet adódik, ha az egyenletrendszerből az ismeretleneket fokozatosan kiküszöböljük [5]:

$$(1 + \mu) b_0 \left(\frac{W}{L}\right) = Ei \left(\frac{A}{RT'}\right) - Ei \left(\frac{A}{RT}\right) - \exp \left(\frac{A}{RT'_E}\right) \cdot \left[ Ei \left(\frac{A}{RT'} - \frac{A}{RT'_E}\right) - Ei \left(\frac{A}{RT} - \frac{A}{RT'_E}\right) \right] \quad (16)$$

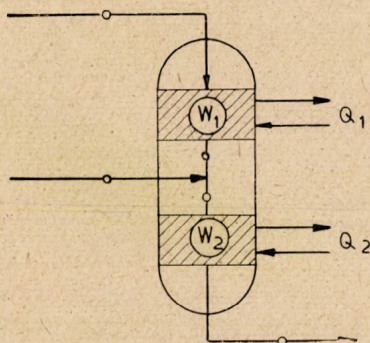
ahol  $A$  = a vízgázreakció aktiválási energiája a használt katalizátoron,  
 $b_0$  = az akciókonstans,  
 $\mu$  = a reaktorba belépő elegy összetételéből számítható dimenziómentes tényező,  
 $T'_E$  = a kilépő gáz hőmérséklete adiabatikuss egyensúlyi reakció esetére (számításáról a (6) példában volt szó),  
 $Ei$  = az exponenciális integrál matematikai szimbóluma.

Ebben az egyenletben már csak a kinetikai tartományban működő reaktorból kilépő gázelegy  $T'$  hőmérséklete ismeretlen.

(16) egyenlet gyakorlati ellenőrzésére meghatároztuk a víz-gázreakció aktiválási energiáját és akciókonstansát 18 atm nyomáson működő laboratóriumi reaktorban [6] és az így kapott adatokkal megoldottuk (16) egyenletet ipari reaktor üzemi viszonyaira. A számítás eredményeként a kilépő gáz hőmérsékletére  $T'_{sz} = 484 \text{ C}^\circ$ -ot kaptuk, a reaktorban mért hőmérséklet pedig  $T'_m = 490 \text{ C}^\circ$  volt. Ez az eredmény teljesen kielégítő.

**Többlépcsős reaktorok szabadsági foka**

Az imént tárgyalt (7) példában kinetikai tartományban működő reaktor számításának kiinduló egyenletrendszerét és a számítás végeredményét ismertettük. A számítás eredményét ipari reaktoron mért adattal hasonlítottuk össze. Ennek az ipari reaktornak a technológiai folyamatábráját a 7. ábrán mutatjuk be, ahonnan rögtön



7. ábra

látható, hogy tulajdonképpen két sorbakapcsolt reaktorról van szó. (Az előző példa anyaga az első reaktorra vonatkozott.) A két reaktor sorbakapcsolásának alapos technológiai értelme van:

A vízgázreakció exoterm s ezért a reakcióelegy hőmérséklete a konverzióval gyorsan emelkedik. Ennek határt szab a kontaktanyag, amely nagyobb hőmérsékleten tönkremegy, s ezért a

konvertálást egy meghatározott hőmérséklet elérésekor meg kell szakítani. A gázelegy lehűtése után egy második lépcsőben aztán a konvertálást tovább lehet folytatni. Ennek a többlépcsős megoldásnak az előnyét fokozza, hogy egyensúlyra vezető reakcióról van szó, s az egyensúlyi konverzió a hőmérséklet növekedésével csökken. A két reaktorréteg közötti gázhűtésre azért használnak közvetlen vízfecskendezést, mert a víz párolgáshője nagy s emellett a víz reagáló komponens, tehát koncentrációjának növekedése az egyensúlyi konverziót kedvezően befolyásolja.

A kérdés mármost az, hogy egy ilyen kétlépcsős CO konverternek hány szabadsági foka van. A számítást a 4. táblázatban végeztük el.

4. táblázat

I. A leíró adatok	
j e l l e g e	száma
1. Mennyiségi adatok 5 helyen .....	5 m
2. Fizikai adatok 5 helyen .....	10
3. Geometriai adat 2 lépcsőre .....	2
4. Hőforgalom 2 lépcsőre .....	2
Ez összesen .....	5 m + 14

II. Az egyenletek	
j e l l e g e	száma
1. A két reaktorra (lásd 3. táblázat II. pontja) .....	2 m + 2
2. A hidegáram bekötési helyén a) tömegmérleg minden komponensre b) entalpiamérleg .....	m 1
Ez összesen .....	3 m + 3

A kétlépcsős CO-konverter szabadsági foka a táblázat adatai szerint:

$$F = 2 m + 11 \quad (17)$$

A (17) egyenlettel meghatározott szabadsági fokok terhére rögzíthetjük például az 5. táblázatban felsorolt adatokat.

5. táblázat

A rögzített paraméterek jellege és száma	
1. A két belépő áram mennyiségét és összetételét .....	2 m
2. A két belépő áram hőmérsékletét ..	2
3. Mind az öt jellemző ponton a nyomást	5
4. Mindkét reaktorlépcső hőforgalmát .	2
5. Mindkét reaktorlépcsőn a katalizátor mennyiségét .....	2
Ez összesen .....	2 m + 11

Ebből következik, hogy a kétlépcsős reaktort elhagyó gáz hőmérséklete, mennyisége és összetétele egyértelműen meghatározott. Ezeknek az adatoknak a számítására a (7) példában mondtak a mérvadók.

Háromlépcsős adiabatikus reaktort használt *Almásy* és *Pallay* aceton közvetlen előállítására a metán parciális oxidációjának termék-gázából [7]. A reaktor technológiai folyamatábrája a 8. ábrán látható. Ugyanilyen reaktort használnak a kén-saviparban is.

A folyamatábrán jól látható, hogy a nyersgáz három áramra bomlik. Főtömege a végtermékkel előmelegítve jut az első reaktorlépcsőbe, a második, illetve harmadik részlete pedig a második, illetve harmadik reaktorlépcső előtt kerül bekeverésre.

Számítsuk ki ennek az összetett rendszernek a szabadsági fokát. A számítást a 6. táblázatban végeztük el.

6. táblázat

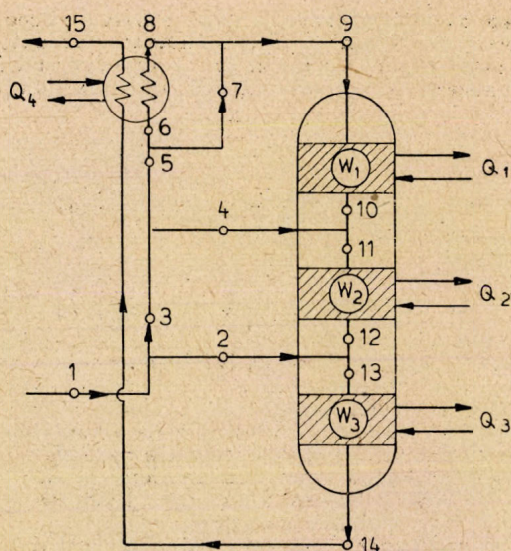
I. A leíró adatok	
jellege	száma
1. Mennyiségi adatok 15 helyen .....	15 <i>m</i>
2. Fizikai adatok 15 helyen (a nyomást nem vesszük figyelembe) .....	15
3. Geometriai adat 3 reaktorlépcsőre...	3
4. Hőforgalom: 3 reaktorlépcsőre .... 1 hőcserélőre .....	3 1
Ez összesen .....	15 <i>m</i> + 22
II. Az egyenletek	
jellege	száma
1. Bruttó tömegmérleg a) a nyersgázáram három elágazási helyén.....	3
2. Tömegmérleg minden komponensre a) a két hidegáram bekötési helye... b) a hőcserélő kerülővezetékére ....	2 <i>m</i> 1
3. Entalpiamérleg a) a két hidegáram bekötési helyén.. b) a hőcserélő kerülővezetékére .... c) a hőcserélőre .....	2 1 1
4. Egyenletek a három reaktorlépcsőre (lásd a 3. táblázat II. pontját) ....	3 <i>m</i> + 3
5. Azonosságok a) Összetétel: az 1—9, valamint a 14—15. helyen .....	9 <i>m</i> — 9
b) mennyiség: az 5. és 9. helyen .. az 1., 14. és 15. helyen ..	1 2
c) hőmérséklet: az 1—7. helyen ..	6
Ez összesen .....	14 <i>m</i> + 11

A háromtálcás reaktor szabadsági fokára a 6. táblázat szerint azt kapjuk,\* hogy

$$F = m + 11 \quad (18)$$

A (18) egyenlettel meghatározott szabadsági fokok terhére rögzíthetjük a 7. táblázatban felsorolt adatokat.

\* Felhívjuk a figyelmet arra, hogy ezúttal a nyomást a leíró adatok közül elhagytuk, hogy az amúgy is bonyolult helyzetet némiképp egyszerűsítsük.



8. ábra

7. táblázat

A rögzített technológiai paraméterek	
jellege	száma
1. A nyersgáz összetétele és mennyisége	<i>m</i>
2. A nyersgáz hőmérséklete .....	1
3. A három reaktorlépcső és a hőcserélő hőforgalma .....	4
4. A két elágazás és a kerülővezeték gáz-mennyisége .....	3
5. A három reaktorlépcső katalizátor térfogata .....	3
Ez összesen .....	<i>m</i> + 11

Ebből következik, hogy a reaktort elhagyó gáz  $T_{14}$  hőmérséklete, mennyisége és összetétele egyértelműen meghatározott.

### Irodalom

- [1] *Benedek P. és László A.*: Szimultán adiabatikus reakciók termodinamikai számítása. Előadás a Veszprémi Vegyipari Egyetem tudományos ülésén. 1959.
- [2] *Nyúl Gyula*: Lepárlás. 364. old. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1955.
- [3] *Preisch Miklós*: Vegyészeti Zsebkönyve. 693. old. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1959.
- [4] *Denbigh*: The Principles of Chemical Equilibrium. 189. old. Cambridge, The University Press. 1955.
- [5] *Almásy Gedeon*: Még nem közölt eredménye.
- [6] Reaktorok modellezésének vizsgálata. A CO-konverterek méretezésének ellenőrzése. I. Jelentés a Vegyiműveket Tervező Vállalat megbízásából végzett munkáról. VVE. Fizikai Kémiai Tanszék, Veszprém, 1959.
- [7] Ásványolaj és földgázipari kutatások. MÁFKI közleményei 1948—1959. 240. old. Budapest, Műszaki Könyvkiadó, 1960.