

Modeliranje sustava kotlasti reaktor - plašt/zmijača

Reaktorski modeli kotlastih reaktora predloženi su s bilancama množine tvari i bilancama topline. Modeli su jednostavni za pojedinačne reakcije - dovoljne su dvije bilance, dok su za složene reakcije modeli sastavljeni iz niza bilanci za množine tvari (toliko, koliko ima nezavisnih reakcija) i bilance topline. Ako reaktor radi izotermno dovoljna je samo bilanca množine tvari za njegovo dimenzioniranje. Međutim, u praksi uvijek je potreban dodatni model za sustav za hlađenje ili grijanje, odnosno bilance medija u plaštu ili zmijači. Uobičajena izvedba kotlastih reaktora pretpostavlja približno idealno miješanje, a time i izoternost reaktorskog prostora. Uz ova razmatranja opći oblik bilance tvari dan je izrazom

$$\frac{dn_A}{dt} = -V_R r_A(T, n_i) \quad (1)$$

ili ako se pretpostavi stalna gustoća

$$\frac{dc_A}{dt} = -r_A(T, c_i) \quad (2)$$

Bilanca topline dana je izrazom

$$G_R c_{p,r} \frac{dT}{dt} = (-\Delta H_r) r_A V_R + Q_R \quad (3)$$

Umjesto ukupne mase G_R u reaktoru, može se naravno koristiti i ukupni broj molova, n_t uz napomenu da se toplinski kapaciteti trebaju izraziti odgovarajućim jedinicama. Sa Q_R je označena toplina koja se izmjenjuje s okolinom. Zavisno od vrste izmjene, funkcijski oblik je različit. Najčešće se toplina izmjenjuje kroz vanjsku stjenku reaktora u plašt ili kroz stjenku zmijače koja je smještena unutar reaktora tako da su osnovne zakonitosti prijenosa topline uvijek iste (Gomzi, Z 2008).

Adijabatski kotlasti reaktor

Adijabatski način rada znači da se toplina ne izmjenjuje s okolinom, odnosno da je reaktor dobro izoliran. Zavisno od reakcije, da li je egzotermna ili endotermna, temperatura unutar reaktora na kraju reakcije može biti ili viša ili niža od početne. Tada je model reaktora

Bilanca tvari:

$$\frac{dc_A}{dt} = -r_A(T_r, c_i) \quad (2)$$

i bilanca topline:

$$G_R c_{p,r} \frac{dT}{dt} = (-\Delta H_r) r_A V_R \quad (4)$$

U jed. (4) ne postoji više član za izmjenu topline s okolinom, Q_R . Adijabatski rad je poželjan za egzotermne reakcije uz uvjet da temperature unutar reaktora ne pređu dozvoljenu granicu. Posebne su situacije za povratne egzotermne reakcije kod kojih je uvijek potreban kompromis između postignutih konverzija, dozvoljene temperature i brzine reakcije. Klasičan je primjer sinteza amonijaka. Za adijabatski način rada nisu potrebne dodatne bilance za prijenos topline u ili iz reaktora.

Akumulacija topline u adijabatskom reaktoru prema jed. (4) jednaka je toplini koja se oslobađa (troši) kemijskom reakcijom, Kako je

$$G_R c_{p,r} \frac{dT_r}{dt} = -(\Delta H_r) V_R \frac{dc_A}{dt} \quad (5)$$

To slijedi

$$G_R c_{p,r} (T_r - T_{r,0}) = -(\Delta H_r) V_R (c_A - c_{A0}) \quad (6)$$

Odnosno

$$T_r - T_{r,0} = \frac{(-\Delta H_r) V_R}{G_R c_{p,r}} (c_A - c_{A0}) = \frac{(-\Delta H_r)}{\rho c_{p,r}} (c_A - c_{A0}) \quad (7)$$

Iz jed. (7) slijedi da je u adijabatskom radu kotlastog reaktora zavisnost temperature i koncentracije linearna. Konačna temperatura koja se može postići u reaktoru postiže se kada je konverzija 100% odnosno kada je na kraju reakcije koncentracija reaktanta jednaka nuli. Ta temperatura iznosi

$$T_r = T_{r,0} - \frac{(-\Delta H_r)}{\rho c_{p,r}} c_{A0} \quad (8)$$

Najveća razlika u temperaturi, između početne i konačne naziva se *adijabatska značajka* i važna je veličina pri izvedbi reaktora i sustava za grijanje (hlađenje). Tako je maksimalni porast temperature važan pokazatelj pri provedbi egzotermnih reakcija jer se može desiti da konačna temperatura premašuje dozvoljenu, odnosno izvedivu. Pravilnim podešavanjem konstante,

$$K = \frac{(-\Delta H_r)}{\rho c_{p,r}} c_{A0} \quad (9)$$

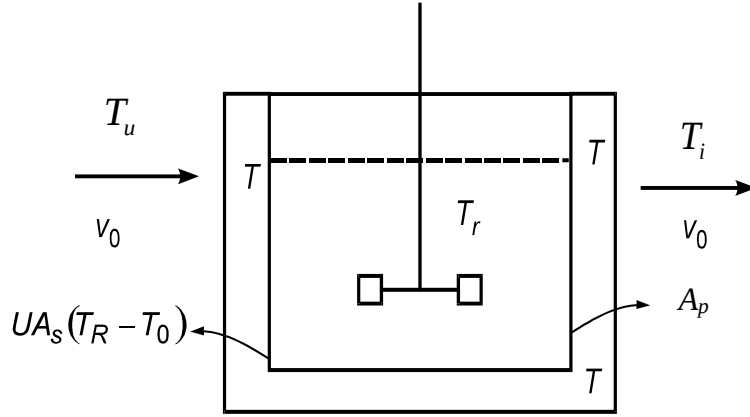
može se izračunati dozvoljena temperatura.

Bez obzira da li su reakcije egzotermne ili endotermne u većini slučajeva potrebno je reakcijsku smjesu zagrijavati kako bi se postigla što veća brzina reakcije i time i poželjna konverzija u produkte. Prema tome toplina se treba dovoditi u reakcijsku smjesu a neki put i hladiti kako temperatura koja se postiže egzotermnim reakcijama ne bi prešla dozvoljene granice. Najčešće se ta toplina prenosi kroz stijenke reaktora na zagrjevni ili rashladni medij.

U praksi se primjenjuju dva načina prijenosa- prijenos kroz plašt reaktora, te prijenos sa zmijačom koja je smještena unutar reaktora.

Grijanje (hlađenje) medijem u plaštu

U većini slučajeva pretpostavlja se dobro miješanje medija u plaštu. To znači da je temperatura unutar plašta svuda ista i da je temperaturni gradijent između reakcijske smjese i medija u plaštu reaktoru u svakoj točki jednak. U općem slučaju ako postoji i akumulacija topline u plaštu bilanca topline za medij kojim se grije ili hladi sadržaj reaktora putem medija koji struji kroz plašt prikazuje se jed. (5), slika 1.



Slika 1. Prijenos topline kroz plašt kotlastog reaktora uz pretpostavku da je medij u plaštu dobro miješan

$$G_p c_{p,p} \frac{dT_p}{dt} = g_p c_{p,p} (T_{u,p} - T_p) + UA_p (T_p - T_r) \quad (5)$$

gdje je G_p masa medija u plaštu, $c_{p,p}$ je specifična toplota medija u plaštu, g_p je maseni protok medija kroz plašt, T_p je temperatura u plaštu, $T_{u,p}$ je temperatura medija na ulazu u plašt, A_p je površina izmjene topline, slika 1.

Ukupni koeficijent prijenosa topline, U definiran je poznatom relacijom

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_f} + \frac{dA_{sk}}{\lambda A_{sr}} + \frac{1}{h_0} \frac{A_{sk}}{A_{sr}} \quad (6)$$

gdje

h_f = koeficijent prijenosa topline sa strane reakcijske smjese, $\text{kJ m}^{-2} \text{h}^{-1} \text{K}^{-1}$,

A_{sk} = površina prijenosa sa strane reakcijske smjese, m^2

h_0, A_{sr} = isto kao h_f , samo sa strane medija za odvođenje ili dovođenje topline,

λ = vodljivost topline kroz stijenku reaktora, $\text{kJ m}^{-1} \text{h}^{-1} \text{K}^{-1}$,

d = debljina stijenke, m.

Od ovih se veličina izračunavaju koeficijenti prijenosa topline h_f i h_0 , a obično se pri tome koriste empirijske korelacije, npr.,

$$\frac{h_f d_r}{\lambda_f} \left(\frac{\mu_l}{\mu} \right)^{0.14} = 0.36 \left(\frac{d_m^2 N^0 \rho_l}{\mu} \right)^{0.66} \left(\frac{c_p \mu}{\lambda} \right)^{0.33} \quad (7)$$

Ovdje je

d_r = promjer reaktora, m

d_m = promjer miješalice, m

μ_v = viskoznost reakcijske smjese na temperaturi stijenke, $\text{kg m}^{-1} \text{h}^{-1}$

μ = viskoznost smjese na temperaturi reakcije

λ_f = toplinska vodljivost smjese, $\text{kJ m}^{-1} \text{h}^{-1} \text{K}^{-1}$

N^0 = broj okretaja miješalice, h^{-1}

ρ_l = gustoća reakcijske smjese, kg m^{-3}

Bilance topline za reaktor i za plašt povezane su konstitutivnom relacijom odnosno jed. (8) koja je zajednički izraz u obje bilance i predočuje izmjenu topline kroz stjenku reaktora

$$Q_R(t) = UA_p (T_r(t) - T_p(t)) \quad (8)$$

Izotermni rad reaktora

U izotermnom radu topline koja se razvije reakcijom unutar reaktora mora biti u svakom trenutku jednaka toplini koja se prenese kroz stjenku reaktora na medij u plaštu kako bi temperatura u reaktoru ostala ista. Tada vrijedi

$$(-\Delta H_r) r_A(t) V_R = Q_R(t) = UA_p (T_p(t) - T_r) \quad (9)$$

U svakom trenutku moguće je na osnovi jed. (9) izračunati temperaturu u plaštu koja se mora postići da bi se zadovoljio uvjet izoternosti, odnosno

$$T_p = T_r - \frac{V_R (-\Delta H_r)}{UA_p} r_A \quad (10)$$

Pri tome je nužno u svakom trenutku izračunati i brzinu reakcije prema jed. (2) uz uvjet da se poznaje kinetički model i uz napomenu da u izotermnom radu ne postoji zavisnost brzine o temperaturi odnosno da su kinetičke konstante stalne. Izoternost rada potrebno je osigurati odgovarajućom promjenom temperature u plaštu zadanom jed. (10). Ta se promjena osigurava dobrom regulacijom a u praksi se primjenjuje regulacija promjenom protoka uz stalnu ulaznu temperatura medija u plaštu, promjenom ulazne temperature uz stalni protok ili, što je najčešće, recirkulacijom medija kroz plašt uz dodatno grijanje ili hlađenje medija kroz dodatni izmjenjivač. Regulacija temperature mogla bi se izvesti i primjenom modela sustava reaktor - plašt za navedene slučajeve.

Regulacija temperature promjenom protoka medija u plaštu

Pri izvođenju modela sustava koji čini kotlasti reaktor i pripadajući plašt s medijem za grijanje (hlađenje) pretpostavlja se da je miješanje unutar reaktora i unutar plašta idealno. To znači da su sastav i temperatura unutar reaktora nezavisni o prostornim koordinatama. To isto vrijedi i za medij u plaštu.

Matematički model sustava reaktora i plašta izvodi se na osnovi fizičke slike. Model će sadržavati bilancu množine tvari i bilancu topline reakcijske smjese u reaktoru te bilancu mase i topline medija u plaštu.

Bilanca množine tvari u reaktoru

Vrijedi bilančna jed. (2), odnosno

$$\frac{dc_A}{dt} = -r_A(T_r, c_i) \quad (2)$$

Bilanca topline za reakcijsku smjesu

Za slučaj izoternnog rada u kotlastom reaktoru vrijedi jed. (3),

$$G_R c_{p,r} \frac{dT}{dt} = (-\Delta H_r) r_A V_R + Q_R \quad (3)$$

U izoternnom radu ne postoji akumulacija topline unutar reaktora pa jed. (3) prelazi u jednostavni izraz,

$$(-\Delta H_r) r_A(t) V_R = UA_p (T_p(t) - T_r) \quad (4)$$

Desna strana jed. (4) predstavlja toplinu koja se prenosi na medij u plaštu.

Na osnovi jed. (4) računa se temperatura u plaštu koja je potrebna da se ispuni uvjet izoternnosti,

$$T_p(t) = T_r - \frac{V_R (-\Delta H_r)}{UA_p} r_A(t) \quad (12)$$

Treba napomenuti da se temperatura unutar plašta mijenja s vremenom jer se mijenja i brzina reakcije a time i reakcijska entalpija.

Bilanca mase medija u plaštu

Uz pretpostavku da je medij koji struji kroz plašt kapljevina vrijedi jednostavna bilanca koja utvrđuje da ne postoji akumulacija mase unutar plašta, odnosno da je protok na ulazu jednak protoku na izlazu u nekom trenutku vremena. Međutim, taj protok se može mijenjati tijekom vremena,

$$g_{p,u} = g_{p,iz} = g_p(t) \quad (13)$$

Bilanca topline za medij u plaštu

Uz pretpostavku idealnog miješanja medija u plaštu, a što znači da je temperatura medija unutar plašta jednaka onoj na izlazu, može se koristiti jed. (5), odnosno

$$g_p c_{p,p} (T_{u,p} - T_p) + UA_p (T_p - T_r) = G_p c_{p,p} \frac{dT_p}{dt} \quad (5)$$

Prvi član na lijevoj strani predstavlja razliku entalpije medija od ulaza do izlaza, drugi član izražava količinu topline prenijete iz reaktora na medij u plaštu u nekom vremenu, dok član na desnoj strani predstavlja akumulaciju topline.

Model sustava tada čine sljedeće bilance tvari, mase i topline:

$$\frac{dc_A}{dt} = -r_A(T_r, c_i) \quad (14)$$

$$(-\Delta H_r) r_A(t) V_R = UA_p (T_p(t) - T_r) \quad (15)$$

$$g_{p,u} = g_{p,iz} = g_p(t) \quad (16)$$

$$g_p c_{p,p} (T_{u,p} - T_p) + UA_p (T_p - T_r) = G_p c_{p,p} \frac{dT_p}{dt} \quad (17)$$

U jed. (17) protok, g_p i temperatura medija u plaštu, T_p su funkcije vremena dok su ostale veličine stalne (konstante). Nadalje, u izotermnom radu toplina prenijeta na medij u plaštu mora biti jednaka reakcijskoj entalpiji kao i razlici entalpija od ulaza do izlaza medija koji struji kroz plašt,

$$g_p c_{p,p} (T_{u,p} - T_p) = UA_p (T_p - T_r) = V_R (\Delta H_r) r_A \quad (18)$$

Kako je k tome reaktor uvijek u nestacionarnom radu, sve topline izražene članovima u jed. (18) mijenjaju svoj iznos tijekom vremena reakcije.

Jed.(14 – 17) čine traženi matematički model sustava i moraju se simultano rješavati. Nepoznate su veličine, koje su funkcije reakcijskog vremena, brzina reakcije, temperatura medija u plaštu te protok vode.

Problem je moguće riješiti analitičkim ili numeričkim rješavanjem jednadžbi modela a to uglavnom zavisi od složenosti kinetičkog modela. Temperaturu medija u plaštu, odnosno njegovu promjenu tijekom reakcije moguće je izračunati na osnovi jed. (12), odnosno bilance topline za reaktor, jed. (15),

$$T_p(t) = T_r - \frac{V_R (-\Delta H_r)}{UA_p} r_A(t) \quad (12)$$

Pri tome je potrebno odrediti brzinu reakcije tijekom vremena što je moguće ako se riješi bilanca tvari, jed. (14). Da bi se ta bilanca riješila potrebno je poznavati kinetički model. Na primjer ako je reakcija prvog reda tada jed. (14) glasi:

$$\frac{dc_A}{dt} = -r_A(T_r, c_i) = kc_A \quad (18)$$

Jed. (18) može se analitički riješiti pa je tada

$$c_A = c_{A0} \exp(-kt) \quad (19)$$

A brzina reakcije u nekom vremenu računa se prema jed. (20),

$$r_A(t) = kc_A = kc_{A0} \exp(-kt) \quad (20)$$

Jed. (12) može se tada napisati u obliku

$$T_p = T_r - \frac{V_R (-\Delta H_r)}{UA_p} kc_{A0} \exp(-kt) \quad (21)$$

U slučaju da se jed. (14) ne može analitički riješiti zbog složenog kinetičkog modela, brzina reakcije određuje se numeričkim rješavanjem. Deriviranjem jed. (21) po vremenu dobiva se

$$\frac{dT_p}{dt} = - \frac{V_R (-\Delta H_r)}{UA_p} k \frac{dc_A}{dt} \quad (22)$$

Uvrštenjem jed. (22) u jed. (17) dolazi se do izraza

$$g_p c_{p,p} (T_{u,p} - T_p) + UA_p (T_p - T_r) = G_p c_{p,p} \frac{V_R (-\Delta H_r) r_A}{UA_p} \quad (23)$$

Protok medija kroz plašta računa se tada iz jed. (24),

$$g_p(t) = \frac{G_p V_R (-\Delta H_r)}{UA_p (T_{p,u} - T_p(t))} k \frac{dC_A}{dt} + \frac{UA_p}{c_{p,p} (T_{p,u} - T_p(t))} (T_p(t) - T_r) \quad (24)$$

Treba uočiti da je izraz dC_A/dt u stvari brzina reakcije koja se može izračunati analitički za svako vrijeme reakcije prema jed.(20). U slučaju složenije kinetike, brzina reakcije određuje se numerički. Na taj se način može izračunati potrebni protok medija kroz plašta za svako vrijeme reakcije kojim će se postići izotermnost reakcijske smjese u reaktoru.

Mjerenjem odstupanja temperature u reaktoru od zadane (izotermne) vrijednosti moguće je u svakom trenutku rješavanjem jednadžbi modela izračunati potrebnu temperaturu u plaštu i odgovarajući protok medija kroz plašt. Zavisno od prikladne regulacije postiže se potrebna promjena protoka medija kroz plašt a da se zadrži stalna temperatura unutar reaktora.

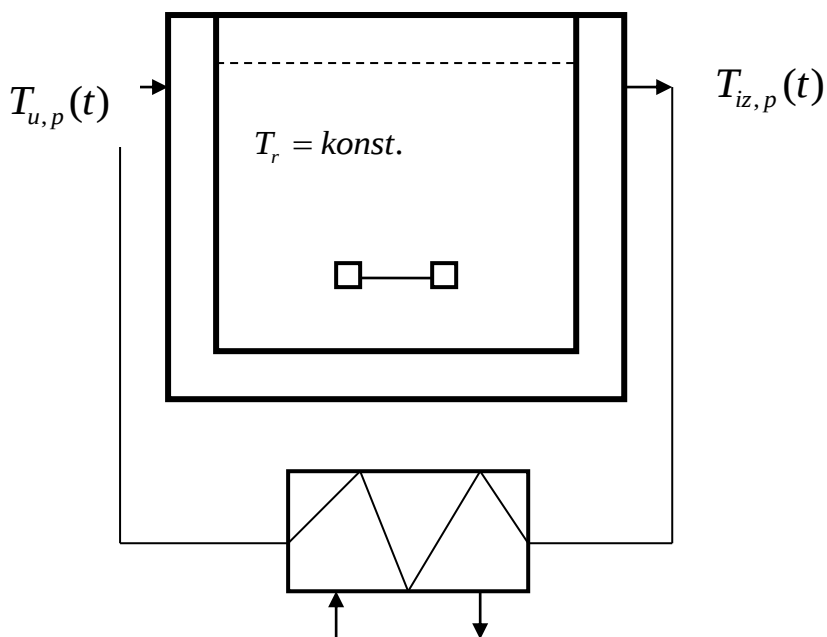
Regulacija temperature promjenom ulazne temperature medija u plaštu

Pretpostavlja se stalni protok medija kroz plašt. Ovakva regulacija nije uobičajena jer obično rashladni ili zagrijevni medij ima stalnu temperaturu. Postupak proračuna slijedi prethodni slučaj regulacije promjenom protoka medija kroz plašt. Jedina je promjena u jed. (24) u kojoj je tada protok zadana, stalna veličina dok je ulazna temperatura, $T_{u,p}$ tada varijabla, zavisno o vremenu reakcije. Jed. (24) tada glasi

$$T_{p,u}(t) = T_p(t) + \frac{G_p V_R (-\Delta H_r)}{UA_p g_p} k \frac{dC_A}{dt} + \frac{UA_p}{c_{p,p} g_p} (T_p(t) - T_r) \quad (25)$$

Regulacija temperature uz recirkulaciju medija kroz plašt

Ova se vrsta regulacije najviše koristi u praksi. Ne postoji gubitak medija u plaštu a promjena temperature se postiže grijanjem ili hlađenjem medija s dodatnim izmjenjivačem topline, slika 2



Slika 2. Regulacija temperature u reaktoru recirkulacijom medija kroz plašt.

Uz dobro miješanje medija u plaštu, temperatura se može podešavati izmjenom topline kroz vanjski izmjenjivač uz recirkulaciju medija kroz plašt kako je to prikazano na slici 2..

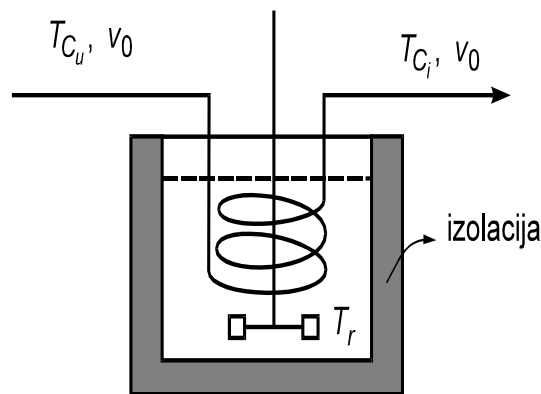
Grijanje (hlađenje) reaktora izmjenom topline kroz zmijaču

Izotermni način rada

Grijanje (hlađenje) zmijačom koristi se u slučajevima da je potrebno osigurati dobar prijenos topline na reakcijsku smjesu. To je osobito važno ako se koriste reaktori velikog volumena kada se omjer između površine vanjskog plašta i volumena reaktora znatno smanjuje. U osnovi prijenos topline ostvaruje se opet kroz stjenku zmijače tako da osnovne značajke prijenosa u usporedbi s grijanjem (hlađenjem) kroz vanjski plašt ostaju iste, slika 3. Razlika je jedino u načinu strujanje medija kroz zmijaču. Za razliku od strujanja kroz vanjski plašt za koje se pretpostavlja idealno miješanje, prolaz medija kroz zmijaču opisuje se uglavnom laminarnim ili idealnim strujanjem. To uzrokuje tada razlike temperature unutar medija zmijače od ulaza do izlaza, odnosno temperatura unutar zmijače nije svugdje ista već se mijenja po dužini a također i po vremenu (ako je uvjet da se zadrži izotermnost rada reaktora odnosno vremenski stalna temperatura).

Održavanje stalne temperature unutar reaktora može se postići bilo promjenom protoka uz stalnu ulaznu temperaturu, bilo promjenom ulazne temperature medija za grijanje (hlađenje) uz stalni protok medija ili s izmjenom topline kroz dodatni izmjenjivač. Prema tome, regulacija temperature u osnovi je ista kao i kod regulacije prijenosom topline kroz vanjski plašt.

Model sustava reaktor – zmijača sadrži bilancu tvari za reaktor, bilancu mase za zmijaču te bilance topline za reaktor i zmijaču.



Slika 3. Kotlasti reaktor u izotermnom radu. Hlađenje zmijačom.

Bilanca množine tvari uz pretpostavku da je reakcija unutar reaktora prvog reda za reaktant A dana je jed. (26), odnosno

$$-\frac{dc_A}{dt} = r_A = kc_A \quad (26)$$

Bilanca topline za reaktor dana je jed. (3) odnosno

$$G_r c_{p,r} \frac{dT}{dt} = (-\Delta H_r) r_A V_r + Q_r \quad (3)$$

Za izotermni rad vrijedi

$$(-\Delta H_r) r_A V_r = Q_r \quad (27)$$

U jed. (27) Q_r predstavlja toplinu u nekom trenutku vremena koja se izmijeni kroz stjenku reaktora na medij u zmijači. Ta se topline može izraziti jed. (28) odnosno

$$Q_r = \int_0^L UA_z (T_z - T_r) \quad (28)$$

Kako se vidi iz jed. (28) Q_r je ukupno izmijenjena topline kroz stjenke zmijače od ulaza do izlaza u nekom trenutku vremena. Ta se topline mijenja po dužini zmijače jer je temperatura zavisna o dužini zmijače – posljedica laminarnog ili idealnog strujanja.

Ista, ukupna količina topline mora biti prenijeta na medij koji struji kroz zmijaču, a jednaka je

$$Q_r = Q_z = g_z c_{p,z} (T_{u,z} - T_{i,z}) \quad (29)$$

Prema tome vrijedi za bilancu topline reakcijske smjese

$$V_r r_A (-\Delta H_r) = g_z c_{p,z} (T_{u,z} - T_{i,z}) \quad (30)$$

Diferencijalna bilanca topline za zmijaču može se predočiti jed. (31),

$$g_z c_{p,z} \frac{\partial T_z}{\partial z} + r^2 \pi \rho_z c_{p,z} \frac{\partial T_z}{\partial t} + 2r\pi U (T_z - T_r) = 0 \quad (31)$$

Uzevši u obzir da je $r^2 \pi = S_z$ = površina presjeka zmijače tada je

$$u = \frac{g_z \rho_z}{r^2 \pi} \quad (32)$$

Pa se jed. (31) može napisati u obliku

$$u \frac{\partial T_z}{\partial z} + \frac{\partial T_z}{\partial t} + \frac{2U}{r \rho_z c_{p,z}} (T_z - T_r) = 0 \quad (33)$$

Kako se vidi bilanca, jed.(33) je parcijalna diferencijalna jednačba prvog reda hiperboličkog tipa (HPDJ), a koja se može riješiti numerički ili analitički. (Trangenstein J.A., 2009)

Analitičko rješenje započinje zamjenom, odnosno uvođenjem nove varijable u jed.(33)

$$\tau = \frac{z}{u} \quad (34)$$

pa se konačno dobiva

$$\frac{dT_z}{d\tau} + k' (T_z - T_r) = 0 \quad (35)$$

gdje je

$$k' = \frac{2U}{r \rho_z c_{p,z}} \quad (36)$$

Nova varijabla τ ima dimenziju vremena i označuje vrijeme koje je potrebno da reakcijska smjesa stigne od ulaza u reaktor do odgovarajuće duljine z a naziva se i vrijeme zadržavanja. To vrijedi samo uz pretpostavku idealnog strujanja.

Jed. (35) može riješiti analitički te se dobiva

$$T_z = T_r + (T_{z,u} - T_r) \exp \left[k' \frac{z}{u} \right] \quad (37)$$

gdje je $T_{z,u}$ temperatura medija na ulazu u zmijaču za određeno vrijeme zadržavanja.. Rješenja jed. (37) daju raspored temperatura po dužini zmijače od $z = 0$ do $z = L$, odnosno za vremena od $t = t_0$ do $t = \tau_k$. Ulazna temperatura može se izračunati povezivanjem jed. (37) i jed. (30), uzimajući u obzir da je u jed. (37) $z = L$. Kao rješenje dobiva se

$$T_{z,u} = T_r + \frac{Kr_A}{g_z \left[1 - \exp \left(k' \frac{L}{u} \right) \right]} \quad (38)$$

U kojoj je maseni protok medija kroz zmijaču stalan a ulazna temperatura promjenljiva veličina.

Također, povezivanjem jed. (37) i jed. (30) može se izračunati protok kroz zmijaču uz pretpostvaku da je ulazna temperatura zadana veličina.,

$$g_z = \frac{Kr_A}{(T_{z,u} - T_r) \left[1 - \exp\left(k' \frac{L}{u}\right) \right]} \quad (39)$$

Konstanta K u jed. (38 i 39) glasi

$$K = \frac{V_r (-\Delta H_r)}{c_{p,z} \rho_z} \quad (40)$$

Izlazna se temperatura može tada izračunati koristeći jed. (30),

$$T_{z,i} = T_{z,u} - Kr_A \quad (41)$$

Radi boljeg pojašnjenja ukratko će se navesti postupak rješavanja:

- Numerički ili analitički se rješava jed. (26) te se dobivaju koncentracije reaktanta A za određena reakcijska vremena u području od $t = t_0, \tau = 0$ do $t = \tau_k$. Uz pretpostavku da je protok kroz zmijaču zadana veličina, u tim se vremenima računa ulazna temperatura rashladne vode prema jed. (38), a izlazna prema jed. (41). Ako se pretpostavi da je ulazna temperatura stalna, promjena protoka računa se prema jed. (39) a izlazna temperatura prema jed. (41).
- Temperaturni profil po dužini zmijače za određena vremena računa se prema jed. (37) a na taj se način može izračunati i izlazna temperatura!

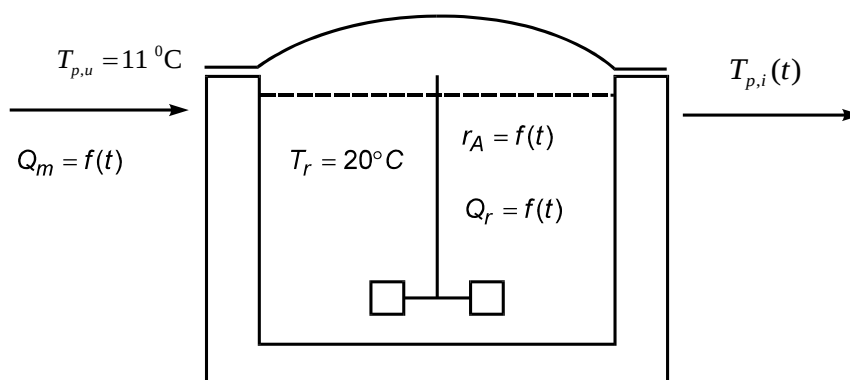
Zaključne napomene

- Općenito, modeli kotlastog reaktora sastoji se od bilance tvari i bilance topline. Tome se pridodaje i kinetički model.
- Ako je reakcija egzotermna a reaktor radi izotermno, potrebno je razvijenu toplinu prenijeti na rashladni medij kako bi se zadovoljio uvjet izoternosti.
- Izmjena topline moguća je s medijem koji se nalazi u plaštu reaktora ili kroz zmijaču koja je smještena unutar reaktora.
- Izmjena topline odigrava se kroz stjenku reaktora na medij u plaštu ili kroz stjenku zmijače. Bilance topline za reaktor i plašt ili zmijaču međusobno su povezane konstitutivnom jednadžbom za prijenos topline kroz stjenku reaktora, odnosno zmijače.
- Tijekom trajanja reakcije mijenja se iznos nastale topline egzotermnom (ili endotermnom) reakcijom pa prema tome i temperatura u plaštu mora biti podešena tako da se u svakom trenutku osigura uvjet izoternosti medija u reaktoru.
- Plašt i zmijača u reaktoru mogu biti otvoreni ili zatvoreni sustav. Ako je otvoreni sustav, medij struji kroz plašt ili zmijaču bez recirkulacije. Tada je moguća regulacija temperature bilo kroz promjenu ulazne temperature medija uz stalni protok ili s promjenom protoka uz stalnu ulaznu temperaturu.
- U praksi se najčešće grije ili hladi sadržaj u reaktoru medijem koji recirkulira kroz plašt ili zmijaču (zatvoreni sustav). Promjena temperature u plaštu ili zmijači osigurava se dodatnim grijanjem ili hlađenjem.
- U svakom slučaju, izoternost unutar reaktora postiže se odgovarajućom promjenom temperature unutar plašta ili zmijače. Potrebna temperatura u plaštu ili zmijači računa se iz bilanci topline za plašt ili zmijaču i reaktor.

- Kako će se postići potrebna temperatura u plaštu ili zmijači da se osigura izotermnost sadržaja u reaktoru ovisi o načinu strujanja medija kroz plašt ili zmijaču (otvoreni ili zatvoreni sustav) te o izboru regulacije.

Primjer 1. Izotermni način rada kotlastog reaktora. Regulacija temperature. Izmjena topline kroz plašt.

U kotlastom reaktoru se polimerizira stiren na stalnoj temperaturi od 20 °C, slika P1.



Slika P1. Kotlasti reaktor u izotermnom radu; temperatura i protok vode kroz plašt su funkcija vremena reakcije

Predložen je jednostavni kinetički model reakcije prvog reda,

$$r_A = kC_A \quad \text{mola stirena po dm}^3 \text{ i min.} \quad (\text{P1})$$

Specifična brzina, k na temperaturi od 20 °C iznosi

$$k = 0.0387 \left[\frac{1}{\text{min}} \right] \quad (\text{P2})$$

Polimerizacija je egzotermna reakcija pa je potrebno reaktor hladiti da bi se temperatura zadržala na željenoj vrijednosti. Kao rashladni medij izabrana je voda. U plaštu reaktora voda se dobro miješa tako da je njena temperatura unutar plašta u svakoj točki ista. Tijekom reakcije, količina oslobođene topline se mijenja pa je potrebno regulirati dotok rashladne vode uz neku izabranu ulaznu temperaturu. Potrebno je izračunati profile koncentracije te protoka kao i izlazne temperature rashladne vode tijekom reakcije uz uvjet da je temperatura u reaktoru stalna i iznosi 20°C. Poznati su podaci koji su potrebni za proračun:

$C_{A0} = 2 \text{ mol dm}^{-3}$ (početna koncentracija stirena koji je otopljen u benzenu),

$V_R = 0.4 \text{ dm}^3$ (volumen reakcijske smjese),

$c_{p,v} = 4.18 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (toplinski kapacitet vode),

$U = 85 \text{ W dm}^{-2} \text{ K}^{-1}$ (ukupni koeficijent prijenosa topline),

$A_p = 3.25 \text{ dm}^2$ (površina prijenosa),

$(-\Delta H_r) = 69.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ (toplina reakcije po molu polimeriziranog stirena),
 $G_p = V_p = 0.1 \text{ kg} = 0.1 \text{ dm}^3$ (masa, odnosno volumen rashladnog medija - vode),
 $t_r = 50 \text{ min}$ (vrijeme reakcije).

Da se pojednostavni proračun, vrijede sljedeće pretpostavke o sustavu:

- miješanje unutar reaktora je idealno,
- miješanje unutar plašta je idealno,
- nema promjene gustoće za vrijeme reakcije.

Rješenje:

Potrebno je postaviti matematički model sustava reaktora i plašta na osnovi fizičke slike. Taj će model sadržavati bilancu množine tvari A, bilancu topline reakcijske smjese te bilancu topline za rashladnu vodu.

Bilanca množine tvari

Za proračun se koristi već spomenuta bilančna jed. (1), odnosno

$$-\frac{dC_A}{dt} = r_A = kC_A = 0.04C_A \quad (\text{P3})$$

Bilanca topline za reakcijsku smjesu

Za slučaj izoternnog rada u kotlastom reaktoru vrijedi jed. (4) odnosno,

$$UA_p (T_p - T_r) = r_A V_R (-\Delta H_r) \quad (\text{P4})$$

Bilanca topline za vodu u plaštu

Uz pretpostavku idealnog miješanja vode u plaštu, a što znači da je temperatura vode unutar plašta jednaka onoj na izlazu, može se koristiti jed. (P5), odnosno

$$g_p c_{p,p} (T_{u,p} - T_p) + UA_p (T_p - T_r) = G_p c_{p,p} \frac{dT_p}{dt} \quad (\text{P5})$$

Prvi član na lijevoj strani predstavlja razliku entalpije vode od ulaza do izlaza, drugi član izražava količinu topline prenijete iz reaktora na rashladnu vodu u nekom vremenu, dok član na desnoj strani predstavlja akumulaciju topline.

Tri jednačbe (P3-5) čine traženi matematički model sustava i moraju se simultano rješavati. Nepoznate su veličine, koje su funkcije reakcijskog vremena, koncentracija tvari A, izlazna temperatura rashladne vode te protok vode.

Problem je moguće riješiti različitim putovima, a ovdje je izabrano neposredno rješavanje jednačbi koje čine model i koji se čini najjednostavnijim i pogodnim za postavljanje algoritma rješavanja na računalo.

Vremenska promjena koncentracije tvari A nalazi se numeričkim rješavanjem jed. (P3) metodom Runge - Kutta. Treba napomenuti da se jed. (P3) može riješiti i analitički. Iteracijski korak uzet je 1 min. Na osnovi jed. (P4), bilance topline za reakcijsku smjesu, računa se za svako vrijeme reakcije potrebna temperatura vode u plaštu kako bi temperatura u reaktoru iznosila uvijek 20 °C. Tako je

$$T_p = T_r - \frac{V_R (-\Delta H_r)}{UA_p} r_A \quad (P6)$$

Protok vode u pojedinim reakcijskim vremenima računa se iz bilance topline za vodu u plaštu, jed. (P5). U tu je svrhu potrebno povezati jed. (P6) i (P5). Jed. (P6) može se napisati u obliku

$$T_p = T_r - \frac{V_R (-\Delta H_r)}{UA_p} k C_A \quad (P7)$$

a zatim derivirati po vremenu,

$$\frac{dT_p}{dt} = - \frac{V_R (-\Delta H_r)}{UA_p} k \frac{dC_A}{dt} \quad (P8)$$

Ako se uvrsti desna strana jed. (P8) umjesto derivacije u jed. (P5), može se neposredno izraziti protok vode kao funkcija reakcijskog vremena, odnosno

$$g_v(t) = \frac{G_p V_R (-\Delta H_r)}{UA_p (T_u - T_p(t))} k \frac{dC_A}{dt} + \frac{UA_p}{c_{p,v} (T_{u,p} - T_p(t))} (T_p(t) - T_r) \quad (P9)$$

Treba uočiti da je izraz dC_A/dt u stvari brzina reakcije koja se računa u svakoj iteraciji procedure Runge – Kutta pri numeričkom rješavanju jed. (P3). Parametri u jed. (P3, 6 i 9) mogu se skupiti u jedinstvene konstante. Tako je

$$K_1 = \frac{G_p V_R (-\Delta H_r) k}{UA_p} \quad \text{i} \quad K_2 = \frac{UA_p}{C_{p,v}} \quad (P10)$$

Pa tada jed. (P9) glasi

$$g_v(t) = \frac{K_1 (-\Delta H_r)}{(T_u - T_p(t))} k \frac{dC_A}{dt} + \frac{K_2}{(T_{u,p} - T_p(t))} (T_p(t) - T_r) \quad (P11)$$

U svakoj iteraciji procedure Runge - Kutta računaju se vrijednosti za brzinu reakcije,

$$F(t_i) = r_A(t_i) = - \frac{dc_A}{dt_i} \quad (P12)$$

i koriste za izračunavanje temperature u plaštu, jed. (P6) i protoka vode, jed. (P9).

Algoritam rješenja na računalu može se ukratko prikazati jednadžbama

$$\frac{dC_A}{dt} = F(t_i) = -k C_A(t_i) \quad (P13)$$

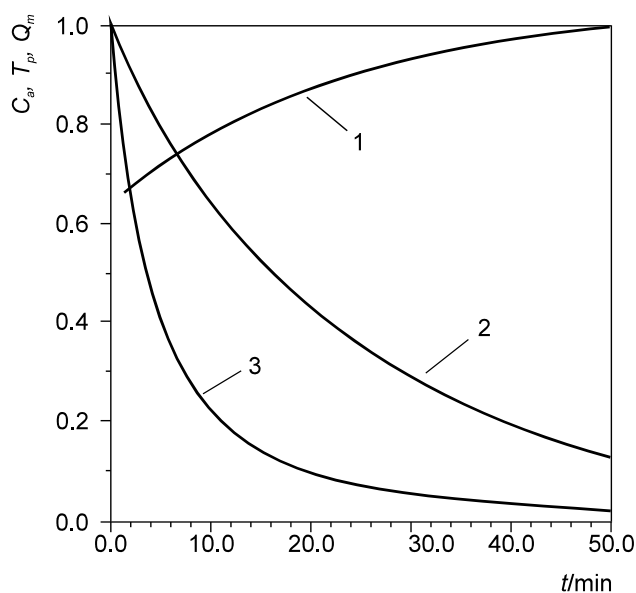
$$T_p(t_i) = T_r - K_1 F(t_i) \quad (\text{P14})$$

$$g_v(t_i) = \frac{K_1}{T_{p,u} - T_p(t_i)} F(1) + \frac{K_2 (T_p(t_i) - T_r)}{T_{p,u} - T_p(t_i)} \quad (\text{P15})$$

Temperatura od 11 °C izabrana je za ulaznu temperaturu vode u plašt. U tablici P1 navedene su izračunate vrijednosti konverzije reaktanta A, temperature i protoka rashladne vode u nekim reakcijskim vremenima. Na slici P2. dan je i grafički prikaz rezultata.

Tablica P1. Zavisnost protoka rashladne vode i njene temperature o reakcijskom vremenu u kotlastom reaktoru

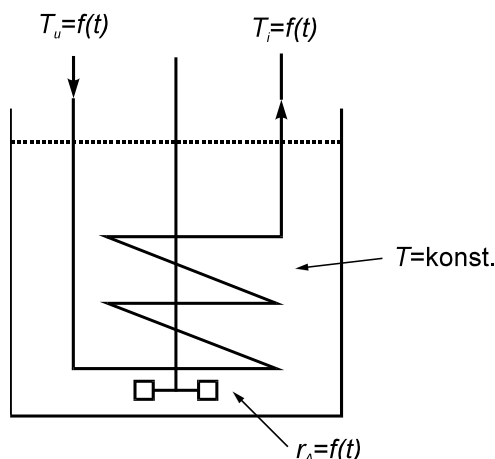
Vrijeme / min	X_A	$T_p / ^\circ\text{C}$	$Q_m / (\text{g/min})$
0	0.00	12.57	404.70
5	0.21	13.67	157.16
10	0.36	14.82	89.95
15	0.47	15.75	59.09
20	0.57	16.52	41.64
25	0.65	17.15	30.60
30	0.71	17.67	23.12
35	0.76	18.09	17.80
40	0.81	18.44	13.90
45	0.84	18.72	10.96
50	0.87	18.95	8.71



Slika P2. Zavisnost koncentracije reaktanta A, temperature u plaštu i protoka rashladne vode o reakcijskom vremenu; 1 - temperatura u plaštu, 2 - koncentracija reaktanta A, 3 - protok vode; sve su veličine normalizirane

Primjer P2. Izotermni način rada kotlastog reaktora, hlađenje uz zmijaču

Polimerizacija stirena vodi se u izotermnom kotlastom reaktoru identičnom onom iz primjera P1. Razlikuje se u načinu hlađenja - umjesto kroz plašt, rashladna voda struji kroz zmijaču, sl. P2.1.



Slika P2.1. Kotlasti reaktor u izotermnom radu; hlađenje zmijačom

Protok rashladne vode je stalan. Izotermnost se postiže vremenskom promjenom temperature vode na ulazu u zmijaču. Potrebno je izračunati temperature na ulazu i izlazu iz zmijače tijekom reakcije. Također, potrebno je naći temperaturni profil po dužini zmijače za neka reakcijska vremena.

Dodatni podaci potrebni za proračun:

$L = 1 \text{ m}$ (dužina zmijače)

$d = 0.005 \text{ m}$ (promjer zmijače)

$g_v = 0,45 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ (volumni protok rashladne vode)

$T_u^0 = 14 \text{ }^\circ\text{C}$ (temperatura rashladne vode na početku reakcije, $t = 0$)

Dodatne pretpostavke:

- miješanje u reaktoru je idealno,
- strujanje vode kroz zmijaču je idealno,
- nema promjene gustoće i drugih parametara.

Rješenje

Matematički model sustava kotlasti reaktor - zmijača u osnovi sadrži bilancu množine tvari A u reaktoru, bilancu topline za reakcijsku smjesu u reaktoru te bilancu mase i topline rashladne vode u zmijači.

Bilanca množine tvari za reaktant A dana je jed. (P2.1), odnosno

$$-\frac{dC_A}{dt} = r_A = kC_A = 0.04C_A \quad (\text{P2.1})$$

Toplina koja se oslobodi reakcijom u nekom trenutku jednaka je

$$Q_r = V_R r_A (-\Delta H_r) \quad (\text{P2.2})$$

Ta ista količina topline mora biti prenijeta rashladnom vodom koja struji kroz zmijaču, a jednaka je

$$Q_z = G_z c_{p,v} (T_{z,u} - T_{z,i}) \quad (\text{P2.3})$$

Prema tome vrijedi za bilancu topline reakcijske smjese

$$V_R r_A (-\Delta H_r) = g_v c_{p,v} (T_{z,u} - T_{z,i}) \quad (\text{P2.4})$$

Opća bilanca topline za zmijaču dana je jed. (33) koja je u stvari parcijalna diferencijalna jednadžba prvog reda hiperboličkog tipa (HPDJ).

$$u \frac{\partial T}{\partial z} + \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{2U}{r \rho_v c_{p,v}} (T - T_r) = 0 \quad (\text{P2.6})$$

Kako je

$$r^2 \pi = A_z = \text{presjek zmijače}$$

to je

$$u = \frac{g_v}{r^2 \pi \rho_v} \quad (\text{P2.7})$$

Za rješenje jed. (P2.6) potrebno je definirati početne i rubne uvjete. Tako su:

$$\text{Početni uvjet: } T(0, z) = T(z), \text{ za } z \geq 0 \text{ i } t = 0 \quad (\text{P2.8})$$

Drugim riječima u početnom trenutku zadan je raspored temperatura po dužini zmijače.

$$\text{Rubni uvjet: } T(t, 0) = T(t), \text{ za } t \geq 0 \text{ i } z = 0 \quad (\text{P2.9})$$

Prema rubnom uvjetu, jed. (P2.9), zadan je ulazni raspored temperatura za vremena veća od početnog. Jed. (P2.6) može se riješiti numerički a i analitički metodom karakteristika. (Bressan A., 2000), (Trangenstein J.A., 2009)

Prema metodi karakteristika uvode se nove varijable,

$$\tau = \frac{z}{u} \quad \text{i} \quad \theta = t + \frac{z}{u} \quad (\text{P2.10})$$

Ne ulazeći pobliže u način rješavanja metodom karakteristika, ishodna jed. (P2.6) prevodi se u oblik

$$\frac{dT}{d\tau} + k'(T - T_r) = 0 \quad (\text{P2.11})$$

gdje je

$$k' = \frac{2U}{r\rho c_{p_v}} \quad (\text{P2.12})$$

Rješenje jed. (P2.11) je

$$T = T_r + (T_u - T_r) \exp\left[-k' \frac{z}{u}\right] \quad (\text{P2.13})$$

i vrijedi za sva vremena veća od τ .

U jed. (P2.13) T_u je temperatura rashladne vode na ulazu u zmijaču u nekom vremenu. Ta se temperatura može izračunati povezivanjem jed. (P2.4) i jed. (P2.13), uzimajući u obzir da je $z = L$. Kao rješenje dobiva se

$$T_u = T_r + \frac{Kr_A}{1 - \exp\left[-k' \frac{L}{u}\right]} \quad (\text{P2.14})$$

gdje je

$$K = \frac{V_r(-\Delta H_r)}{v_0 c_{p_v} \rho} \quad (\text{P2.15})$$

Tada se izlazna temperatura može lako izračunati tada iz jed. (P2.4),

$$T_i = T_u - Kr_A \quad (\text{P2.16})$$

a temperaturni profil po dužini zmijače za neko reakcijsko vrijeme dobiva se iz jed. (P2.13).

Postupak rješavanja je sljedeći:

- Numerički ili analitički se rješava jed. (P2.1) te se dobivaju koncentracije reaktanta A za određena reakcijska vremena. Ukupno reakcijsko vrijeme je 50 min pa je uzet odsječak od 1 min.
- U tim se vremenima računa ulazna temperatura rashladne vode prema jed. (P2.14), a izlazna prema jed. (P2.16).
- Temperaturni profil po dužini zmijače za određena vremena računa se prema jed. (P2.13) (na taj se način može izračunati i izlazna temperatura!).

U tablici P2.1 navedene su koncentracije reaktanta A te ulazne i izlazne temperature rashladne vode za neka reakcijska vremena.

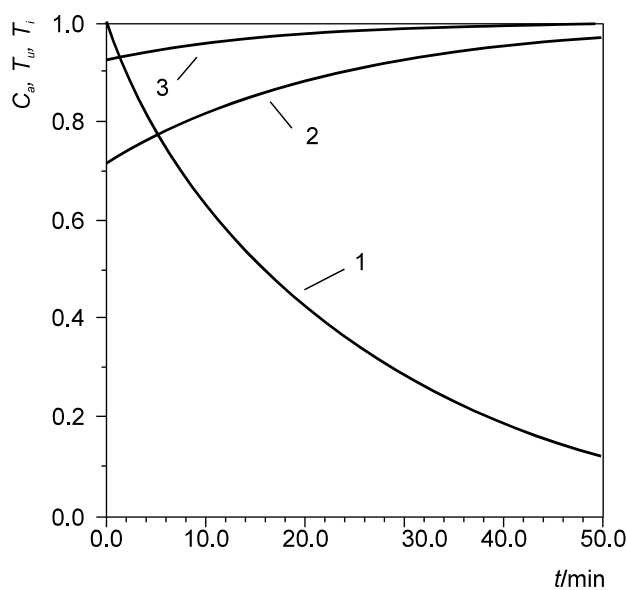
Na slici P2.2 prikazane su ulazne i izlazne temperature te koncentracija reaktanta A u zavisnosti o reakcijskom vremenu.

Na slici P2.3 dani su profili temperature kroz zmijaču za neka reakcijska vremena.

Tablica P2.1. Konverzija reaktanta A, te ulazne i izlazne temperature vode u zmijači u nekim reakcijskim vremenima

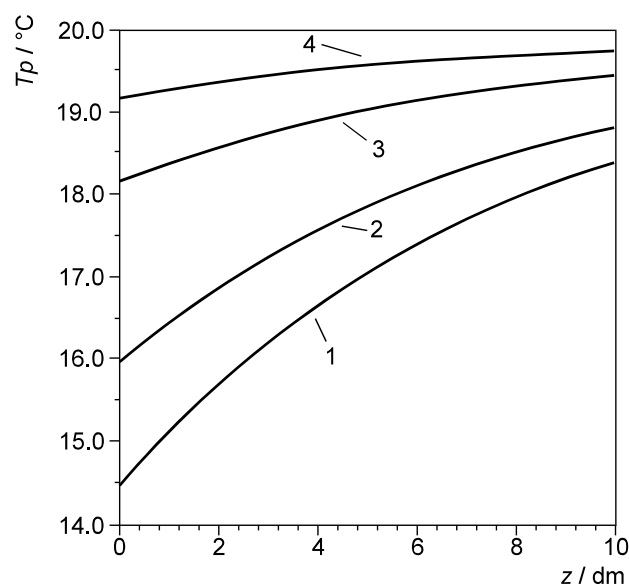
Vrijeme / min	X_A	$T_u / ^\circ\text{C}$	$T_i / ^\circ\text{C}$
0	0.00	14.00	18.30
5	0.21	15.12	18.60
10	0.36	16.00	18.86
15	0.47	16.73	19.06
20	0.57	17.32	19.23
25	0.65	17.81	19.37
30	0.71	18.20	19.49
35	0.76	18.53	19.58
40	0.81	18.80	19.66
45	0.84	19.01	19.72
50	0.87	19.19	19.77

Kako se vidi iz tablice P2.1 i slike P2.2, razlika između temperature na ulazu i izlazu iz zmijače je sve manja i približuje se zadanoj temperaturi reakcije od 20 °C.



Slika P2.2. Zavisnost koncentracije reaktanta A te ulazne i izlazne temperature vode iz zmijače o vremenu; veličine su normalizirane;

1 – koncentracija, 2 - ulazna temperatura, 3 - izlazna temperatura



Slika P2.3. Profili temperature po dužini zmijače za neka reakcijska vremena. 1 - 2 min, 2 - 10 min, 3 - 30 min, 4 - 50 min

Popis oznaka

Oznaka	Značenje	jedinice
A_R	površina izmjene topline između reaktora i plašta	m^2
A_Z	površina izmjene topline između reaktora i zmijače	
c_i	koncentracija tvari i	mol m^{-3}
c_{A0}	Početna koncentracija tvari A	
$c_{p,r}$	toplinski kapacitet reakcijske smjese	$\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
$c_{p,p}$	toplinski kapacitet tvari u plaštu	$\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
$c_{p,z}$	toplinski kapacitet tvari u zmijači	$\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
G_P	masa tvari u plaštu	kg
G_R	masa tvari u reaktoru	kg
g_P	maseni protok medija kroz plašt	kg s^{-1}
g_z	maseni protok medija kroz zmijaču	kg s^{-1}
k	konstanta brzine reakcije	s^{-1}
n_i	množina tvari	mol
$(-\Delta H_r)$	reakcijska entalpija	kJ mol^{-1}
Q_R	izmijenjena topline s reaktorom	kJ
Q_Z	izmijenjena topline od ulaza do izlaza iz zmijače	kJ
r	polumjer zmijače	m
r_A	brzina reakcije	$\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$
S_z	površina presjeka zmijače	m^2
T_R	temperatura reakcijske smjese	K
T_P	temperatura medija u plaštu	K
$T_{R,0}$	početna temperatura medija u reaktoru	K
$T_{u,P}$	temperatura medija na ulazu u plašt	K
t	vrijeme	s
U	koeficijent prijenosa topline	$\text{kJ m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{K}^{-1}$
V_R	volumen reaktora	m^3

ρ_R	gustoća medija u reaktoru	kg m ⁻³
----------	---------------------------	--------------------

Literatura

Gomzi, Z	"Kemijski reaktori", HINUS, Zagreb, 2008
Trangenstein J.A.	"Numerical Solutions of Hyperbolic Partial Differential Equations, Cambridge University Press, Cambridge 2009.
Bressan A.	"Hyperbolic systems of Conservation Laws: The One-Dimensional Cauchy Problem", Oxford University Press Oxford, 2000.