Управляемые системы, ИМ, ИК СО АН СССР 1968 г. выпуск 2.
УДК.660.

ВЛИЯНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ НЕОДНОРОДНОСТЕЙ НА УСТОЙЧИВОСТЬ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РЕАКТОРА С ВНЕШНИМ ТЕПЛООБМЕННИКОМ

Л.А.Балясный, Ю.Ш.Матрос, М.Г.Слинько

Вопрос об устойчивости реактора с внешним теплообменником рассматривался ранее в ряде работ [I-5]. Было, в частности, показано, что устойчивость реактора идеального смешения определяется единственным критерием [5]. Этот вывод может быть, по-видимому, распространен на любую систему реактор - внешний теплообменник вне зависимости от их типа [3-4].

Во всех этих работах, однако, значения параметров /активность катализатора, условное время контакта, температура реакционной смеси на входе в слой и т.д./ были приняты константами во всем объеме реактора. Практически всегда имеется совокупность значений любого параметра, некоторым образом распределенная в реакторе. Мы называем это пространственной неоднородностью. Известно, что пространственные неоднородности могут оказывать существенное влияние на качество работы реактора: степень превращения, температуру в реакторе, необходимый запас катализатора в слое и т.д. Это влияние тесно связано с параметрической чувствительностью и может быть рассчитано для любого параметра [6].

В настоящей работе делается попытка провести аналитический расчет влияния пространственных неоднородностей на устойчивость реактора идеального смешения с внешним теплообменником того же типа. Предполагается, что тепло- и массообмен в радиальном направлении несуществен /это допущение при не слишком высоких температурах практически не влияет на точность расчетов [7]/.

Мы как бы разбиваем реактор на n участков, в каждом из которых все параметры принимают определенные фиксированные значения. Рассматривается лишь реактор с неподвижным слоем катализатора, ввиду чего инерционностью теплообменника можно пренебречь.

Математическое описание рассматриваемой системы выглядит следующим образом:

$$\left.\begin{aligned} & W_i(c_0 - c_i) - V_i\frac{dc_i}{dt} - V_i k_0 e^{-\frac{E}{RT_i}} f(c_i) = 0, \\ & W_i C_p (T_0 - T_i) - V_i C_k \frac{dT_i}{dt} + q V_i k_0 e^{-\frac{E}{RT_i}} f(c_i) = 0, \\ & W C_p (T_x - T_0) + \alpha S (T_{вых} - T_0) = 0, \\ & W C_p \left(\sum_{i=1}^{n} \alpha_i T_i - T_{вых}\right) - \alpha S (T_{вых} - T_0) = 0, \end{aligned}\right\} \qquad /I/$$

где $\alpha_i = \frac{W_i}{W}$.

После линеаризации и преобразования по Лапласу система /I/ принимает вид:

$$
\left.\begin{aligned}
&-(1+\tau_i p+\tau_i a_{i1})\bar{C}_i - \tau_i a_{i2}\bar{T}_i + \bar{C}_o = 0,\\
&\tau_i \Delta T_{a\partial} a_{i1}\bar{C}_i + (\tau_i \Delta T_{a\partial} a_{i2} - 1 - \beta\tau_i p)\bar{T}_i + \bar{T}_o = 0,\\
&\bar{T}_x - \bar{T}_o + \gamma(\bar{T}_{вых} - \bar{T}_o) = 0,\\
&\sum_{i=1}^{n} \alpha_i \bar{T}_i - \bar{T}_{вых} - \gamma(\bar{T}_{вых} - \bar{T}_o) = 0,
\end{aligned}\right\} \qquad /2/
$$

где

$$
a_{i1} = k_o e^{\frac{-E}{RT_{icт}}} \left.\frac{\partial f(c_i)}{\partial c_i}\right|_{c_i = c_{icт}}, \quad a_{i2} = k_o e^{\frac{-E}{RT_{icт}}} \frac{E}{RT^2_{icт}} f(c_{icт}),
$$

$$
\Delta T_{a\partial} = \frac{q}{C_p}, \quad \tau_i = \frac{V_i}{W_i}, \quad \gamma = \frac{\alpha S}{WC_p}, \quad \beta = \frac{C_к}{C_p},
$$

p-переменная Лапласа. Определитель D_1 харақтетистического уравнения системы /2/ имеет вид:

(C_1)	...	(C_i)	...	(C_n)	(T_1)	...	(T_i)	...	(T_n)
$-(1+\tau_1 p+\tau_1 a_{11})$	-	0	-	0	$-\tau_1 a_{12}$	-	0	-	0
- - - - -	-	- - - - -	-	- - - - -	- - - - -	-	- - - - -	-	- - - - -
0	-	$-(1+\tau_i p+\tau_i a_{i1})$	-	0	0	-	$-\tau_i a_{i2}$	-	0
- - - - -	-	- - - - -	-	- - - - -	- - - - -	-	- - - - -	-	- - - - -
0	-	0	-	$-(1+\tau_n p+\tau_n a_{n1})$	0	-	0	-	$-\tau_n a_{n2}$
$\tau_1 \Delta T_{a\partial} a_{11}$	-	0		0	$\tau_1 \Delta T_{a\partial} a_{12} - 1 - \beta\tau_1 p + M\alpha_1$	-	$M\alpha_i$	...	$M\alpha_n$
- - - - -	-	- - - - -	-	- - - - -	- - - - -	-	- - - - -	-	- - - - -
0	-	$\tau_i \Delta T_{a\partial} a_{i1}$	-	0	$M\alpha_1$	-	$\tau_i \Delta T_{a\partial} a_{i2} - 1 - \beta\tau_i p + M\alpha_i$	-	$M\alpha_n$
- - - - -	-	- - - - -	-	- - - - -	- - - - -	-	- - - - -	-	- - - - -
0	-	0	-	$\tau_n \Delta T_{a\partial} a_{n1}$	$M\alpha_1$	-	$M\alpha_i$	-	$\tau_n \Delta T_{a\partial} a_{n2} - 1 - \beta\tau_n p + M\alpha_n$

Определитель D_1

где

$$
M = \frac{\gamma}{2\gamma+1}
$$

Это определитель порядка $2n$.

Применяя известную теорему Лапласа [8] и обозначая $k_i = \tau_i a_{i1}$ и $Q_i = \tau_i \Delta T_{a\partial} a_{i2}$, получаем, что:

$$
D_1 = (-1)^n \left\{ \left[\prod_{i=1}^{n} (1+\tau_i p+\tau_i a_{i1}) \right] D_2 - \prod_{i=1}^{n} K_i Q_i \right\} + \sum_{l=1}^{n} \prod_{i=1}^{n} D_f, \qquad /3/
$$

где D_2 - минор n -го порядка по строкам и столбцам от $n+1$ до $2n$.

Необходимым условием устойчивости системы /2/ является положительность всех коэффициентов характеристического уравнения. Поскольку мы рассматриваем здесь гетерогенный реактор, это необходимое условие будет, вероятно, и достаточным [9].

После ряда преобразований, используя /3/, можно выразить свободный член характеристического уравнения системы /2/ следующим образом:

$$u_0=(1-M)\Big[1+\sum_{i=1}^{n}K_i+\sum_{\substack{i=1\\ i\neq j}}^{n}K_iK_j+\sum_{\substack{i=1\\ i\neq j\neq \ell}}^{n}K_iK_jK_\ell+\ldots+\prod_{i=1}^{n}K_i\Big]-$$
$$-\Big[\sum_{\substack{i=1\\ i\neq j}}^{n}Q_iQ_j+\sum_{\substack{i=1\\ i\neq j\neq \ell}}^{n}Q_iQ_jQ_\ell+\ldots+\prod_{i=1}^{n}Q_i+\sum_{\substack{i=1\\ i\neq j}}^{n}(1-M\alpha_i)(1+K_i)Q_j\Big]. \qquad /4/$$

Зная, что $(1-M)=\dfrac{\gamma+1}{2\gamma+1}$, можно после ряда преобразований получить следующее условие устойчивости $u_0>0$:

$$\frac{\gamma+1}{2\gamma+1}>\frac{\sum\limits_{i=1}^{n}\dfrac{\alpha_iQ_i}{1+K_i-Q_i}}{\dfrac{\alpha_i(1+K_i)}{1+K_i-Q_i}}. \qquad /4а/$$

Выражение /4а/ очень похоже на условие устойчивости подобной системы без неоднородностей, полученное ранее [2]. Оно представляет собой рекуррентное соотношение, пригодное для любого n.

Для дальнейших рассуждений полезно представить условие устойчивости /4а/ несколько иначе:

$$\sum_{i=1}^{n}\alpha_i\,\frac{\dfrac{\gamma+1}{2\gamma+1}-\dfrac{Q_i}{1+K_i}}{1-\dfrac{Q_i}{1+K_i}}>0. \qquad /4б/$$

Нетрудно видеть, что условие /4б/ выполняется, если для всех i

$$\frac{\gamma+1}{2\gamma+1}>\frac{Q_i}{1+K_i} \qquad /4в/$$

Выражение /4в/ есть условие устойчивости рассматриваемого реактора, если бы в нем отсутствовали неоднородности, а величины всех параметров соответствовали i -му участку [2]. Таким образом, сразу же можно сделать вывод, что условие /4б/ выполняется, если любой i -й участок реактора, представляющий собой независимый малый "реактор" идеального смешения, устойчив. Этот тривиальный вывод, однако, обусловлен излишней "жесткостью" условия /4в/, поскольку легко убедиться, что условие /4б/ может выполняться и тогда, когда в нескольких участках реактора не выполняется условие /4в/.

При исследовании устойчивости "однородной" системы было показано, что положительность свободного члена характеристического уравнения

нения автоматически обеспечивала положительность всех коэффициентов последнего, а это - уже достаточное условие устойчивости реактора /при отсутствии неустойчивых колебательных режимов/[5]. Представляет большой интерес проверить, распространяется ли подобное утверждение на "неоднородную" систему. При достаточно больших n возникает необходимость найти общий вид коэффициентов при всех p^m. Заслуживают внимания следующие выводы из анализа определителя D_1 :

I. Максимальное значение степени β при p^m, равно m, но не может быть больше n.

2. Каждая степень β встречается в n + I коэффициентах.

3. Коэффициент при любом p^m можно выразить в виде полинома $R_m = R_1(\beta^m) + R_2(\beta^{m-1}) + \ldots + R_{n+1}(\beta^{m-n})$, причем каждый член этого полинома, кроме первого, можно представить в виде произведения $R_k = (-1)^{m+1} A_k B_k$ /при $m > n$ вместо β^m будет β^n и т.д./.

4. Член A_k имеет один и тот же вид для каждого β^m независимо от p^m, а член B_k изменяется определенным образом при изменении степени p /см.таблицу I/.

Детальное изучение определителя D_1 позволило составить следующую таблицу, с помощью которой можно получить выражение для коэффициента при любом p^m.

Например, коэффициент при p^n будет выглядеть следующим образом:

$$(-1)^{n+1} u_n = \beta^n \prod_{i=1}^{n}(1+K_i)\prod_{i=1}^{n}\tau_i - \beta^{n-1}\Big[\sum_{\substack{i=1\\ i\neq j}}^{n}\tau_j \prod_{i=1}^{n}(1+K_i)\Big]\Big\{\sum_{\substack{i=1\\ i\neq j}}^{n}\prod_{i=1}^{n}\tau_i\Big[Q_j-(1-$$
$$-M\alpha_j)\Big]\Big\} + \ldots \pm \beta\Big[\sum_{\substack{i=1\\ i\neq j}}^{n}\Big(\prod_{i=1}^{n}\tau_i\Big)(1+K_j)\Big]\Big\{\sum_{\substack{i=1\\ i\neq j}}^{n}\tau_j\prod_{i=1}^{n}\Big[Q_i-(1-M\alpha_i)\Big]\Big\} \mp$$
$$\mp \prod_{i=1}^{n}\tau_i\Big\{\prod_{i=1}^{n}\Big[Q_i-(1-M\alpha_i)\Big] M^{n-1}\sum_{\substack{i=1\\ i\neq j}}^{n}\prod_{i=1}^{n}\tau_i\Big[Q_j-(1-M\alpha_j)\Big] + (n-1)M^n\prod_{i=1}^{n}\tau_i\Big\}. \qquad /5/$$

Ввиду большого количества коэффициентов характеристического уравнения системы /2/ при высоких значениях n мы ограничились анализом систем при $n \leqslant 3$. Дальнейшее усложнение вряд ли необходимо, поскольку оказалось, что уже при $n = 2$ выполнение условия /4б/ или /4а/ не обеспечивает положительности всех коэффициентов характеристического уравнения. Только выполнение условия /4в/ при всех значениях i гарантирует устойчивость рассматриваемой системы.

Например, при $n = 2$ получаем для p^2 :

$$u_2 = \beta^2\tau_1\tau_2(1+K_1-Q_1M\alpha_2)(1+K_2-Q_2M\alpha_1) +$$
$$+\beta\{\tau_1^2\left[(1+K_2)(1-M\alpha_2)-Q_2\right] + \tau_2^2\left[(1+K_1)(1-M\alpha_1)-Q_1\right] +$$
$$+\tau_1\tau_2\left[(1+K_1)(1-M\alpha_2)-Q_1+(1+K_2)(1-M\alpha_1)-Q_2\right]. \qquad /6/$$

Для выполнения условия $u_m > 0$ необходимо, чтобы выполнялось условие /4в/. Выполнения же условий /4б/ или /4а/ недостаточно.

Разумеется, невыполнение условия $u_2 > 0$ из /6/ при достаточно близких значениях τ_1 и τ_2 маловероятно. Однако гидродинамические

Таблица I.

Разность степеней p и β	A_k	Степень β	B_k
n	$\prod\limits_{i=1}^{n} \tau_i$	n	$\prod\limits_{i=1}^{n} \tau_i$
$n-1$	$\sum\limits_{\substack{i=1\\ i\neq j}}^{n} (\prod\limits_{i=1}^{n} \tau_i)(1+K_j)$	$n-1$	$\sum\limits_{\substack{i=1\\ i\neq j}}^{n} (\prod\limits_{l=1}^{n} \tau_i)[Q_j-(1-M\alpha_j)]$
$n-2$	$\sum\limits_{\substack{i=1\\ i\neq j\neq l}}^{n} (\prod\limits_{i=1}^{n} \tau_i)(1+K_j)(1+K_l)$	$n-2$	$\sum\limits_{\substack{i=1\\ i\neq j\neq l}}^{n} (\prod\limits_{i=1}^{n} \tau_i)[Q_j-(1-M\alpha_j)]\times$ $\times[Q_l-(1-M\alpha_l)]$
- - - - -	- - - - - - - - -	- - - - -	- - - - - - - - - - - -
0	$\prod\limits_{i=1}^{n}(1+K_i)$	0	$\prod\limits_{i=1}^{n}[Q_i-(1-M\alpha_i)]-$ $-M^{n-1}\sum\limits_{\substack{i=1\\ i\neq j}}^{n}(\prod\limits_{l=1}^{n}\tau_i)[Q_j-(1-M\alpha_j)]+$ $+(n-1)M^n\prod\limits_{i=1}^{n}\tau_i$

условия в слое могут на разных участках резко различаться как вследствие неполноты смешения потоков перед входом в реактор, так и при неравномерной засыпке катализатора.

Одновременное воздействие внешних и внутренних факторов может привести к резкой дифференциации гадравлического сопротивления на отдельных участках. Ввиду малого обмена между этими участками в реакторе могут образоваться "горячие" и "холодные" зоны, которые при дальнейшей работе будут все более "разгоняться", пока большая разность температур между соседними участками не приведет к их выравниванию посредством радиального теплопереноса. Однако при очень больших перегревах увеличение радиального теплопереноса может уже не столько "сгладить" температуру, сколько привести к перегреву и соседних участков. "Эпидемия" перегрева, возникшего на маленьком участке, может распространиться на значительный объем реактора.

Можно сделать вывод, что пространственные неоднородности не только ухудшают качество работы реакторов, но и способствуют появлению неустойчивых режимов.

Полученные выше условия устойчивости, вообще говоря, не являются достаточными. С возрастанием порядка системы появляется все больше дополнительных условий, характеризующих возможность появления неустойчивых режимов. Анализ этих условий при достаточно больших n затруднителен. Поэтому мы ограничились анализом одного дополнительного условия для системы 4-го порядка / $n = 2$ /:

$$u_3 = u_1 u_2 u_2 - u_1^2 u_4 - u_0 u_3^2 > 0. \qquad /7/$$

При больших β / $\beta \approx 100$/, что соответствует каталитическому реактору, условие /7/ всегда выполняется, если выполнено "жесткое" усло-

вие /4в/. Следовательно, для 2-х участков,по крайней мере, последнее является необходимым и достаточным условием.

Из физических соображений вполне вероятно, что это справедливо и для n участков.

Обозначения

C_0 - начальная концентрация исходного продукта, доли;
C - концентрация исходного продукта в реакторе, доли;
C_k - удельная теплоемкость катализатора, ккал/м^3.град;
C_p - удельная теплоемкость газовой смеси, ккал/м^3.град;
E - энергия активации, кал/моль;
$f(C)$ - кинетическая функция скорости реакции;
k_0 - предэкспоненциальный множитель;
q - теплота реакции, ккал/м^3;
R - газовая постоянная, моль. град/кал;
S - поверхность теплообмена, м^2;
T_0 - температура на входе в реактор, $^\circ$К;
T - температура в реакторе, $^\circ$К;
T_x - температура на входе в теплообменник, $^\circ$К;
$T_{вых}$ - температура на выходе из теплообменника, $^\circ$К;
$C_{ст}, T_{ст}$ - концентрация и температура в стационарном режиме;
$\bar{C}_0, \bar{C}, \bar{T}$ и т.д. - изображения отклонений соответствующих величин от принятого стационарного состояния;
C_i, T_i и т.д. - значения соответсвующих величин в i-м участке реактора;
t - время, сек;
V - объем реактора, м^3;
α - коэффициент теплопередачи, ккал/м^2.град.сек.
W - объемная скорость газа, нм^3/сек.

Поступила в редакцию 21.3.1969г.

Литература

1. C.van Heerden. Jnd. and Engng. Chem.,45,1232 /1953/.

2. Дж.К.Оркатт, Д.Е.Лемб. I международный конгресс ИФАК по автоматическому управлению, 6, М., Издательство АН СССР, 1960.

3. М.Г.Слинько, А.Л.Мулер, Кинетика и катализ, 2, 467 /1961/.

4. Ю.И.Харкац, Л.М.Письмен, В.И.Мукосей, ДАН СССР, 174. 6 , 1385 /1967/.

5. Л.А.Валясный, Ю.Ш.Матрос, М.Г.Слинько, Теоретич. основы хим. технологии, 2, 5, 735 /1968/.

6. Л.А.Валясный, Ю.Ш.Матрос, М.Г.Слинько, Хим.пром.3,187,/1968/.

7. T.Steensland, O.A.Asbjornsen, S.G.Terjesen. The effect of incomplete mixing on the degree of conversion in adiabatic fixed

bed cold shot reactors. Brussels Symposium, 1968.

8. А.Г.Курош. Курс высшей алгебры. М., Физматгиз, 1962.

9. М.Г.Слинько. Моделирование химических реакторов. Новосибирск, "Наука", 1968.