

РАСЧЕТ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РЕАКТОРА С ВНУТРЕННИМ ТЕПЛООБМЕНОМ С УЧЕТОМ ТРЕБОВАНИЙ УСТОЙЧИВОСТИ

Ю.Ш.Матрос, Л.А.Балясный

Получена система функциональных уравнений, описывающих противоточный каталитический реактор с внутренним теплообменом /с байпасом/. Решение этой системы позволяет определить число стационарных режимов и их устойчивость. На примере процесса синтеза высших спиртов дается расчет реактора с учетом требований устойчивости.

При проектировании каталитического реактора для экзотермических процессов может оказаться, что стационарный режим, выбранный на основе условий материального и теплового баланса, неустойчив. Поэтому при расчете реактора необходимо учитывать требования устойчивости технологического режима [1].

Многие промышленные процессы осуществляются в реакторе с внутренним теплообменом. Расчет количества стационарных режимов и устойчивости таких реакторов проводился в ряде работ [2-5]. Аналитическое решение было получено лишь для необратимой реакции при некоторых упрощающих предположениях [4,5]. При этом рассматривалась реакторная схема без байпаса.

В настоящей работе на основе методики расчета, разработанной Т.И.Зеленяком [4], определяется количество стационарных режимов и устойчивость проточного реактора с внутренним теплообменом при наличии байпаса холодного газа /рис.1/.

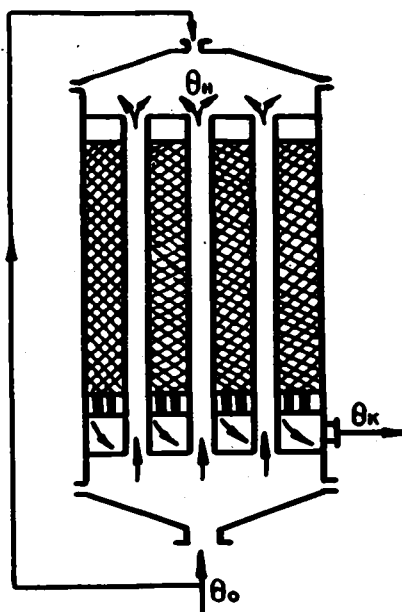


Рис. 1. Противоточный контактный аппарат с внутренним теплообменом: θ_0 — температура входа исходной смеси в аппарат; θ_n — температура входа исходной смеси в слой катализатора; θ_k — температура выхода контактных газов из аппарата.

1. Математическое описание

Допустим, что этап математического моделирования на одном зерне выполнен, найдены соответствующие кинетические закономерности, квазигомогенная модель идеального вытеснения справедлива для слоя катализатора и верхние устройства в реакторе обеспечивают полноту смешения потоков реакционной смеси и равномерное распределение газа по сечению реактора. В этом случае математическое описание стационарного режима в противоточном каталитическом реакторе с внутренним теплообменом при наличии байпаса холодного газа запишется в виде:

$$\left. \begin{aligned} \frac{d\theta}{d\xi} &= \Delta\theta_{ad} K f(x) - \gamma(\theta - \theta_x), \\ \frac{d\theta_x}{d\xi} &= -\frac{\gamma}{\varphi}(\theta - \theta_x), \\ \frac{dx}{d\xi} &= K f(x). \end{aligned} \right\} \quad /1/$$

Граничные условия:

$$\left. \begin{aligned} \varphi\theta_x(0) + (1-\varphi)\theta_x(1) &= \theta(0), \\ \theta_x(1) &= \theta_0, \\ x(0) &= 0, \end{aligned} \right\} \quad /2/$$

где

$$\theta = \frac{T - T_0}{\frac{RT_0^2}{E}}, \quad \theta_x = \frac{T_x - T_0}{\frac{RT_0^2}{E}}, \quad \Delta\theta_{ad} = \frac{Q}{C_p} \cdot \frac{E}{RT_0^2},$$

$$K = K(T_0) e^{\frac{\theta}{1+b_0\theta}}, \quad K(T_0) = K_0 e^{-\frac{E}{RT_0}} \tau_k, \quad b_0 = \frac{RT_0}{E},$$

$$\gamma = \frac{\alpha S_{yd}}{C_p} \tau_k, \quad \tau_k = \frac{L}{W}, \quad \xi = \frac{\ell}{L}.$$

$f(x)$ - функция, характеризующая зависимость скорости реакции от степени превращения.

2. Расчет стационарных режимов

Исследуем стационарные режимы, соответствующие решению системы /1/ с учетом /2/. После умножения второго уравнения на φ , третьего на $\Delta\theta_{ad}$ и сложения всех трех уравнений получим:

$$\frac{d}{d\xi}(\theta - \varphi\theta_x - \Delta\theta_{ad}x) = 0.$$

Учитывая первое граничное условие /2/, можно записать:

$$\theta - \varphi\theta_x - \Delta\theta_{ad}x = (1-\varphi)\theta_0$$

или

$$x = \frac{(\varphi-1)\theta_0 + \theta - \varphi\theta_x}{\Delta\theta_{ad}} \quad /3/$$

После подстановки /3/ в первое и второе уравнение системы /1/ полу-

чим

$$\left. \begin{aligned} \frac{d\theta}{d\xi} &= \Delta\theta_{ad} K f(x) + \gamma(\theta_x - \theta), \\ \frac{d\theta_x}{d\xi} &= \frac{\gamma}{\varphi}(\theta_x - \theta). \end{aligned} \right\} \quad /4/$$

Введем новую функцию

$$v = \theta - \varphi\theta_x \quad /5/$$

и подставим ее в /4/:

$$\begin{aligned} \frac{dv}{d\xi} &= \Delta\theta_{ad} K(T_0) e^{\frac{v+\varphi\theta_x}{1+b_0(v+\varphi\theta_x)}} f[x(\xi)], \\ \frac{d\theta_x}{d\xi} &= \frac{\gamma}{\varphi}(\theta_x - v - \varphi\theta_x). \end{aligned} \quad \begin{aligned} /6a/ \\ /6b/ \end{aligned}$$

Разделим /6b/ на /6a/:

$$\frac{d\theta_x}{dv} = \frac{\gamma}{\varphi\Delta\theta_{ad}K(T_0)} \frac{\theta_x - v - \varphi\theta_x}{f[x(\xi)]} e^{-\frac{v+\varphi\theta_x}{1+b_0(v+\varphi\theta_x)}}, \quad /7/$$

$$\theta_x|_{v=v(\xi)} = \theta_0.$$

После интегрирования /6a/ получим:

$$\Phi = \Delta\theta_{ad} K(T_0) = \int_{(1-\varphi)\theta_0}^{v(\xi)} \frac{dv}{e^{\frac{v+\varphi\theta_x}{1+b_0(v+\varphi\theta_x)}} f[x(\xi)]}. \quad /8/$$

Для реакции первого порядка уравнения /7/ и /8/ имеют вид:

$$\left. \begin{aligned} \frac{d\theta_x}{dv} &= \frac{\gamma}{\varphi K(T_0)} \frac{\theta_x - v - \varphi\theta_x}{Q^* - v} e^{-\frac{v+\varphi\theta_x}{1+b_0(v+\varphi\theta_x)}}, \\ \Phi &= K(T_0) = \int_{(1-\varphi)\theta_0}^{v(\xi)} \frac{dv}{e^{\frac{v+\varphi\theta_x}{1+b_0(v+\varphi\theta_x)}} (Q^* - v)}, \end{aligned} \right\} \quad /9/$$

где $Q^* = \Delta\theta_{ad} + (1-\varphi)\theta_0$.

Если θ , θ_x и x удовлетворяют /1/ и /2/, то $v(\xi)$ является решением уравнения /8/. Наоборот, каждое решение уравнения /8/ $v(\xi) = \theta(\xi) - \varphi\theta_0 > 0$ позволяет найти $\theta(\xi) = \theta_k$ и решить задачу Коши для уравнений /1/ и /2/.

Таким образом, для заданных значений параметров γ , $\Delta\theta_{ad}$, $K(T_0)$, θ_0 , φ , b_0 количество стационарных решений задачи /1/ и /2/ равно числу корней $v(\xi)$ функционального уравнения /8/, причем, зная корень $v(\xi)$, можно получить соответствующее стационарное решение как решение задачи Коши.

Если процесс в реакторе ведется без байпаса / $\varphi = 1$ / , то выражения /7/ и /8/ можно значительно упростить [4], положив $b_0 = 0$. Такое допущение вполне оправдано, так как промышленные катализаторы работают, как правило, в сравнительно узком температурном интервале, и поэтому $\theta b_0 \ll 1$.

Так, для реакции нулевого порядка получено следующее функциональное уравнение [4]:

$$\Phi = \gamma = \int_0^{\gamma(t)} \frac{dv}{\gamma + 1 + \left[\frac{\lambda}{\gamma} - (1 + \gamma(t))e^{-\gamma(t)} \right] e^{\gamma}} \quad /10/$$

где $\lambda = \Delta\theta_{ad} K(T_0) e^{\theta_0}$.

Если же в контактном аппарате протекает реакция первого порядка, то

$$\Phi = \gamma = \int_0^{\gamma(t)} \frac{dv}{\left[\frac{K(T_0)e^{\theta_0}}{\gamma} + \int_{\gamma(t)}^{\gamma} \frac{ye^{-y}dy}{y - \Delta\theta_{ad}} \right] (\Delta\theta_{ad} - \gamma) e^{\gamma}} \quad /11/$$

3. Исследование стационарных режимов

Число параметров, характеризующих режим в реакторе без байпаса, равно двум в случае реакции нулевого порядка и трем - в случае реакции первого порядка /10 - 11/. Расчет, проведенный на ЦЕМ, показал, что для реакции нулевого порядка могут существовать один или два режима /при некоторых же значениях параметров λ и γ даже ни одного/, а для реакции первого порядка - один или три режима /рис.2./.

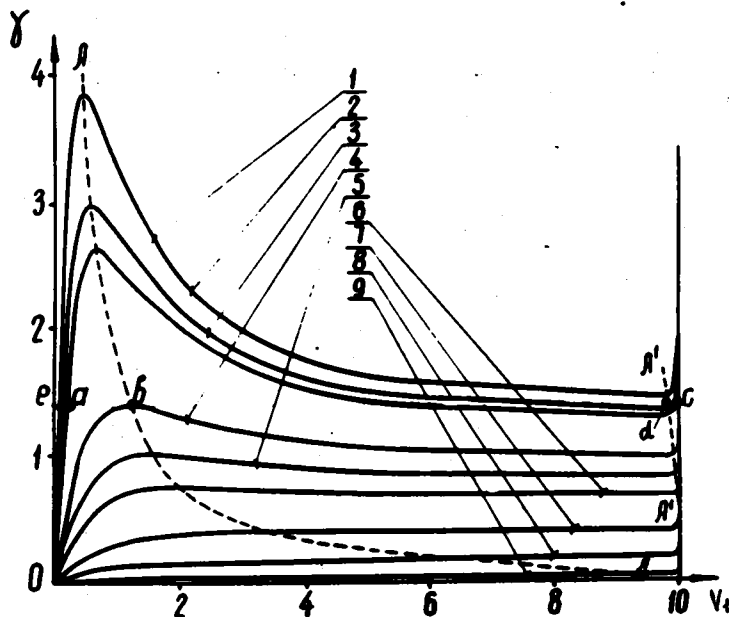


Рис.2. Решение функционального уравнения /11/ для реакции первого порядка: $\Delta\theta_{ad} = 10$; $\lambda/\gamma =$: 1 - 0,005, 2 - 0,008, 3 - 0,01, 4 - 0,03, 5 - 0,05, 6 - 0,08, 7 - 0,2, 8 - 0,5, 9 - 4,0.

Режим в аппарате с байпасом определяется уже 6 параметрами: b_0 , $\Delta\theta_{ad}$, γ , θ_0 , φ и $K(T_0)$ /9/. Как видно из графиков /рис.3 а,б/, уменьшение φ /увеличение степени байпасирования/ расширяет область существования первого стационарного режима. При некотором φ остается только этот режим /область слева от кривой А-А', рис. 3 а,б/.

Три стационарных режима реактора отличаются знаком параметрической чувствительности /рис. 2,3/: в первом и третьем режиме она положительна, во втором - отрицательна.

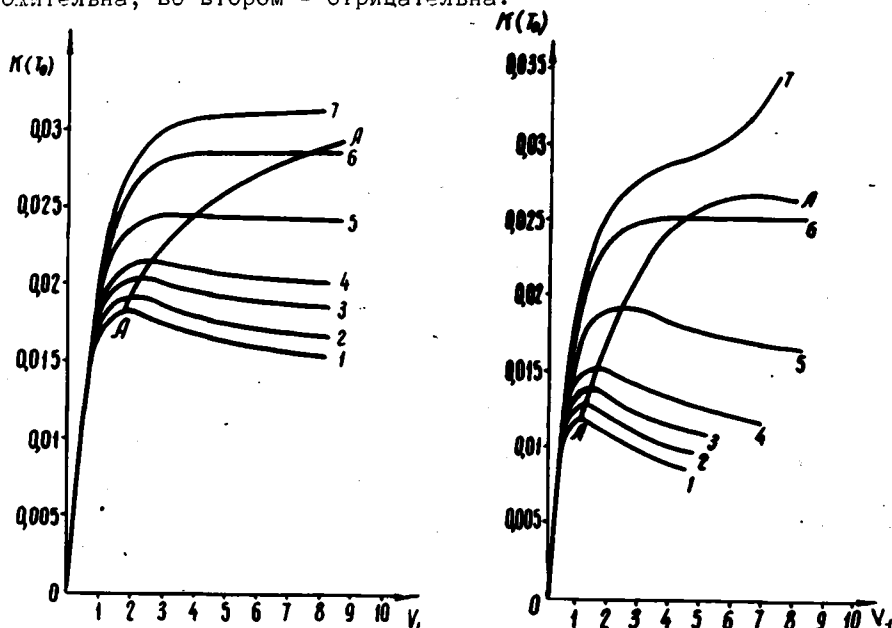


Рис. 3. Решение функционального уравнения /9/ для реакции первого порядка: $b_0 = 0,0334$; $\Delta\theta_{ad} = 30,3$; $\theta_0 = 0$; $\varphi = : 1 - 1,2 - 0,9, 3 - 0,8, 4 - 0,7, 5 - 0,5, 6 - 0,3, 7 - 0,2$; $a/\frac{\gamma}{\varphi K(T_0)} = 50$;

$$5/\frac{\gamma}{\varphi K(T_0)} = 150.$$

Кривые А-А и А^I-А^I, соединяющие экстремальные точки функции Φ , отвечают условию

$$\left| \frac{d\theta}{d\theta_0} \right| = \infty. \quad /12/$$

Анализ стационарных состояний показывает, что между линиями А-А и А^I-А^I /рис.2,3/ находится область неустойчивых стационарных режимов. Например, после устранения возмущений, приведших к переходу из точки "в" в точку "с" или из точки "д" в точку "е" /рис. 2/, прежний стационарный режим не восстанавливается. Это утверждение вытекает также из общего положения: при наличии трех стационарных состояний среднее всегда неустойчиво [4,6]. Однако аналогичное утверждение об устойчивости стационарных режимов, лежащих в областях слева от линии А-А и справа от линии А^I-А^I, справедливо лишь в том случае, когда в решении нестационарной задачи, соответствующей /1/ и /2/, отсутствуют периодические составляющие. В работе [6] показано, что в каталитическом реакторе идеального смешения, благодаря тепловой емкости катализатора большей, по сравнению с тепловой емкостью реакционной смеси, периодические составляющие возникнуть не могут. Аналогично можно предположить, что и в рассматриваемом гетерогенном каталитическом процессе условие положительности и отрицательности параметрической чувствительности является достаточ-

ным, поскольку большая тепловая емкость "гасит" колебания.

4. Учет требований устойчивости при расчете проектируемых и действующих реакторов

При проектировании нового реактора обычно исходят из некоторой заданной /или максимальной/ конечной степени превращения. Кроме того, катализатор эффективно используется лишь в определенном рабочем интервале температур. Часто бывает важно обеспечить минимальное количество катализатора, наименьшую поверхность теплообмена и т.д. Все эти задачи решаются при определенных значениях параметров процесса, таких, как $\Delta\theta_{ad}$, $f(x)$, K_0 , E и др.

Решая функциональные уравнения /8/ или /9/ при различных значениях γ , φ , $K(T_0)$, θ_0 можно найти область устойчивых стационарных режимов, соответствующих различным комбинациям этих параметров /линии А-А и А^I-А^I на рис. 2, 3/. Так как в стационарном режиме выполняется условие:

$$\theta(t) = \theta_0 + \Delta\theta_{ad} X_k \quad /13/$$

всегда можно определить, какое X_k соответствует устойчивому режиму при данных значениях параметров, либо, наоборот, при каких значениях этих параметров можно получить в устойчивом режиме заданное X_k .

Кроме того, решая задачу Коши для исходной системы уравнений с начальными условиями:

$$\theta_x(t) = \theta_0, \theta(t) = \theta_k, x(t) = \frac{\theta_k - \theta_0}{\Delta\theta_{ad}} \quad /14/$$

при той же комбинации значений параметров, можно найти поле температур в слое катализатора $\theta(\xi)$ и проверить, не выходят ли максимальная и минимальная температуры в реакторе из температурного интервала работы катализатора. Как правило, максимальная температура в зоне контакта наблюдается на выходе из реактора. Если $\theta(\xi)$ изменяется немонотонно, что характерно для режимов, находящихся на границе устойчивости при малых значениях φ и X_k , то $\theta_{max} > \theta_k$.

Может оказаться, что ограничения по температуре не удовлетворяются ни при каких значениях параметров. Это означает, что заданное X_k в реакторе с внутренним теплообменом получить невозможно. Такое же явление возможно и при определении области устойчивых режимов.

При окончательном выборе режима и конструктивных параметров аппарата необходимо учитывать надежность и качество управления, чувствительность к изменению параметров системы.

Аналогично решаются задачи уточнения режима действующих реакторов, например, обеспечение максимально возможной нагрузки при заданной степени превращения либо обратная задача. При этом число неопределенных параметров меньше по сравнению с вновь проектируемыми реакторами.

Изложенная методика расчета реактора с внутренним теплообменом использовалась для процесса высших спиртов [7].

При малой степени превращения исходных веществ скорость процесса определяется только температурой. Поэтому можно считать порядок реакции нулевым.

Исходные данные: $\Delta\theta_{ad} = 30,3$, $K_0 = 8,7 \cdot 10^{11} \text{сек}^{-1}$,
 $E = 25000 \text{ кал/моль}$, $\theta_{max} = 2,4$, $\theta_{min} = 1,65$, $b_0 = 0,0334$.

В результате расчетов на ЦЕМ по уравнениям /7/, /8/ и /13/ был получен ряд наборов параметров, соответствующих границе устойчивости. Затем решением на ЦЕМ определялись профили температур по длине реактора и выбирался стационарный режим, наиболее близкий к требуемому. Выяснилось, что степень байпасирования влияет на x_k и температуру в слое незначительно. Поэтому параметр $K(T_0)$ в широких пределах изменения параметров φ и γ практически постоянен и устойчивость процесса определяется только соотношением двух последних параметров. Рационально вести процесс при небольшом φ , чтобы снизить поверхность теплообмена.

Так как оказалось, что для данного случая соблюдается условие $\theta(0) = (1 - \varphi)\theta_0 + \varphi\theta_x(0) \approx \text{const}$, то сначала определяется стационарный режим, соответствующий границе устойчивости для реактора без байпаса, задается запас поверхности, определяемый из условия эксплуатации, а затем режим "возвращается" в устойчивую область с помощью байпасирования. Здесь, как и в других случаях, рационально некоторое уменьшение φ для компенсации возможных флуктуаций параметров при эксплуатации реактора. Степень превращения на выходе из реактора линейно зависит от допустимого температурного интервала работы катализатора. Для процесса синтеза высших спиртов $\Delta\theta_k = 0,75$ и $x_k \approx 5\%$. Отсюда определяем значения остальных параметров, учитывая некоторый запас поверхности теплообмена и степени байпасирования.

$K(T_0) = 0,007$, $\gamma = 1,47$, $x_k = 4,95\%$, $\varphi = 0,7$, $\gamma(1) = 1,77$,
 $\theta(1) = 2,4$, $\theta_0 = 0,9$.

На рис. 4 приведена зависимость температуры и степени превращения на выходе из реактора от степени байпасирования. При $\varphi = 0,77$ для выбранной совокупности значений параметров режим становится неустойчивым.

Интересно сопоставить результаты исследования устойчивости реактора с внутренним теплообменом с проведенным ранее расчетом устойчивости такого реактора по параметрической чувствительности [2,8]. Условие устойчивости реактора без байпаса [2] выглядело так:

$$\frac{d[T(1) - T_x]}{dT(0)} < \frac{1}{\gamma \frac{d\varphi}{dT(1)}}, \quad /15/$$

где $\Phi[T(0), T_x, C_0] = T(1) - T_x$, C_0 - начальная концентрация, а для реактора с байпасом [8]:

$$\frac{dT(1)}{dT_x} \leq \frac{1 + \frac{d\Phi}{dT(0)}}{1 - \varphi \gamma \frac{d\varphi}{dT(0)}}, \quad /16/$$

где $\varphi[T(0)]$ - среднеинтегральная разность температур в слое. Эти условия точные, но для расчета устойчивости необходимо определить производные функции Φ и φ по температуре, что в общем случае

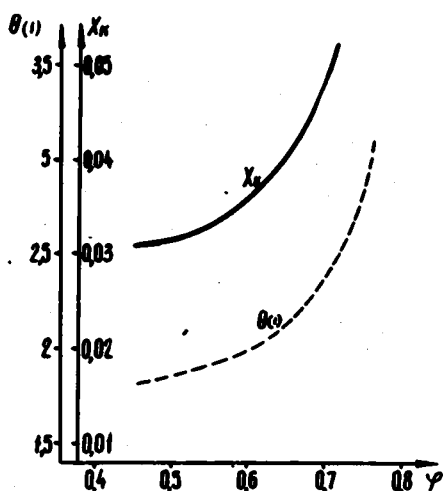


Рис. 4. Зависимость температуры на выходе из реактора $\theta(1) = \theta_k$ и степени превращения X_k от степени байпасирования.

затруднительно. Было принято [2], что если в слое катализатора температура возрастает монотонно, то, например, условие /15/ можно заменить следующим приближением выражением:

$$\frac{d[T(1) - T_x]}{dT(0)} < \frac{2}{\gamma \left[1 - \frac{dT_x}{dT(1)} \right]}, \quad /15a/$$

т.е. заменить функцию Φ среднеарифметической разностью температур $\frac{T(1) - T_x}{2}$.

На рис. 5 показано, как изменяются температуры в слое катализатора и в теплообменнике при различных заданных степенях превращения и значениях параметров γ , $K(T_0)$, λ , $T_k(1)$.

Легко увидеть, что хотя немонотонность изменения θ в слое не всегда позволяет пользоваться условием /15a/, тем не менее для режимов 3-9 исследование устойчивости по параметрической чувствительности достаточно точно. Это значит, что условие /15a/ "работает" только при довольно низких степенях превращения.

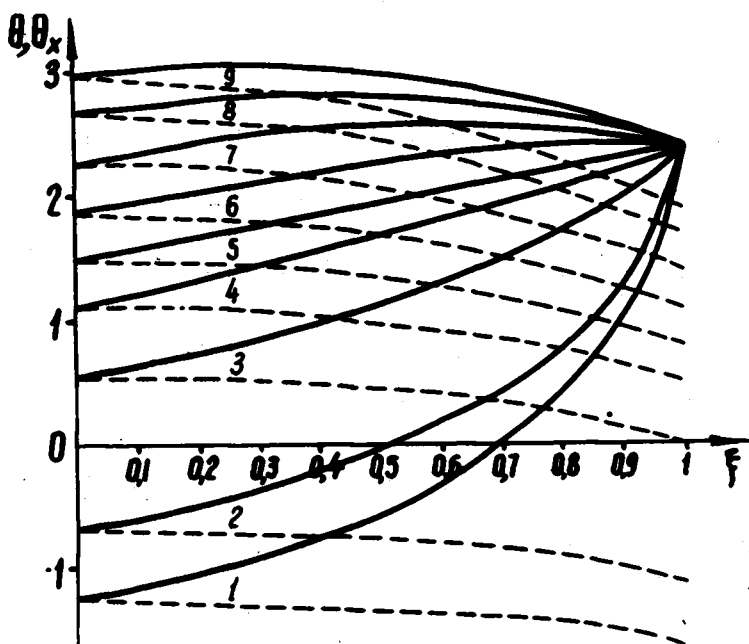


Рис. 5. Температурное поле в реакторе на границе устойчивых стационарных режимов при различных заданных степенях превращения: — температура в слое катализатора; -- температура исходной реакционной смеси. Значения параметров /соответственно для режимов 1-9/: $\theta / 1 = 2,4$; $\theta_x / 1 = -1,6$; $-1,1$; 0 ; $0,5$; $0,8$; $1,1$; $1,4$; $1,7$; $1,9$. $\Delta\theta_{00} = 30,3$; $\gamma = 0,32$; $0,40$; $0,63$; $0,79$; 1 ; $1,25$; $1,74$; $2,6$; $3,8$. $K(T_0) = 0,126$; $0,702$; $0,0208$; $0,011$; $0,0074$; $0,00468$; $0,00283$; $0,00157$; $0,00031$. $X_k = 13,2$; $11,5$; $7,9$; $6,3$; $5,3$; $4,3$; $3,3$; $2,3$; $1,65\%$. $\lambda = 0,77$; $0,71$; $0,63$; $0,55$; $0,5$; $0,43$; $0,35$; $0,26$; $0,19$.

Выводы

1. Получены функциональные уравнения, описывающие режим в реакторе с внутренним теплообменом, в котором протекают реакции произвольного порядка. Решение этих уравнений позволяет представить технологический режим графически в зависимости от возможно меньшего количества параметров.

2. Проведен анализ полученных стационарных решений и показано, какие из этих решений соответствуют неустойчивым технологическим режимам.

3. Дана методика расчета как проектируемых, так и действующих реакторов с внутренним теплообменом с учетом устойчивости стационарных режимов.

4. Разработанная методика иллюстрируется примером расчета реактора для синтеза высших спиртов.

5. Показаны границы применимости приближенного расчета устойчи-

ности данной системы по параметрической чувствительности.

Авторы благодарят М.Г.Слинько и Т.И.Зеленяка за ценные советы по этой работе.

Условные обозначения:

- C_p - теплоемкость реакционной смеси, ккал/м³град,
 E - энергия активации, кал/моль,
 K_0 - предэкспонента, сек⁻¹,
 L - длина слоя катализатора, м;
 l - текущая длина слоя катализатора, м;
 Q - тепловой эффект реакции, ккал/м³,
 S_{yd} - удельная поверхность охлаждения слоя катализатора, м⁻¹;
 T, T_x - температура в слое катализатора и исходной реакционной смеси в трубчатке /либо в межтрубном пространстве/ соответственно, град;
 T_0 - опорная температура, от которой ведется отсчет, град;
 x - степень превращения, доли, % ;
 W - линейная скорость реакционной смеси, м/сек;
 α - коэффициент теплопередачи, ккал/м².сек.град;
 φ - количество исходной смеси, пропускаемой через аппарат, доли;
 R - универсальная газовая постоянная / $R = 1,987$ кал/ моль.-град/.

Поступила в редакцию 27.3.1970 г.

Л и т е р а т у р а

1. М.Г.Слинько, Всесоюзная конференция по химическим реакторам, Изд-во. РИО СО АН СССР, Новосибирск, 1965, т.5, стр.7.
2. Van.Neerden, Ind. Eng. Chem. , 45, 1953, 1242.
3. М.Г.Слинько, В.С.Весков, В.В.Скоморохов, Хим.пром.9, 1963, 641.
4. Т.И.Зеленяк, Дифференциальные уравнения, 2, 2, 1966, 205.
5. В.И.Мукосей, Л.М.Письмен, Ю.И.Харкац. Инженерно-физич. журнал, 12, 6, 1967, 703.
6. М.Г.Слинько, Моделирование химических реакторов, Новосибирск, 1968.
7. Ю.В.Каган, С.М.Локтев, В.С.Весков, М.Г.Слинько, В.В.Скоморохов, М.И.Шмаков, Всесоюзная конференция по химическим реакторам, Новосибирск, "Наука", 1965. стр.55.
8. В.С.Весков, Хим.пром., 3, 42, 1968.