

ПЕРЕХОДНЫЕ РЕЖИМЫ В РЕАКТОРЕ С ПСЕВДООЖИЖЕННЫМ СЛОЕМ

Е.Л.Кричевская, Д.Ш.Матрос, М.Г.Слинько

Процессы, протекающие в реакторе с псевдоожженным слоем катализатора со специальными устройствами могут быть представлены моделью идеального смешения по теплу [1]. Математическое описание переходных режимов в этом случае при протекании одной необратимой экзотермической реакции первого порядка запишется в виде:

$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial C}{\partial \tau_k} = -KC, \quad /1/$$

$$\tau_k \frac{dT}{dt} = \Delta T_{ag} \frac{K}{C_0} \int_0^{\tau_k} C d\tau - (T - T_{bx}) - \gamma(T - T_x), \quad /2/$$

где

$$\Delta T_{ag} = q \frac{C_0}{C_p}; \quad \tau = \frac{C_k}{C_p}; \quad \gamma = \frac{\alpha F}{W C_p}; \quad K = K_0 e^{-\frac{E}{RT}};$$

ε - доля свободного объема слоя от его общего объема/пористость/;
 C - концентрация реагирующего компонента, а C_0 - его концентрация на входе в реактор; t - время, $\tau_k = \frac{V_p}{W}$ - общее условное время контакта, τ - текущее условное время контакта; K - константа скорости реакции; K_0 - коэффициент пропорциональности; E - энергия активации; R - универсальная газовая постоянная; C_k, C_p - теплоемкости катализатора и реакционной смеси, отнесение к единице реакционного объема; V_p - объем реакционного пространства; W - скорость подачи реакционной смеси в контактный аппарат; T, T_{bx}, T_x - температура в зоне контакта, на входе в реактор и хладоагента соответственно; ΔT_{ag} - адиабатический разогрев реакционной смеси; q - тепловой эффект реакции; α - коэффициент теплопередачи от реакционной смеси к хладоагенту; F - поверхность теплообмена.

Начальные условия:

$$t < 0: C = C^*(\tau); T = T^*; \quad /3/$$

$$\tau = 0: C = C_0.$$

При больших значениях τ /когда процесс идет при атмосферном давлении/ можно пренебречь массоемкостью реактора и для любой температуры определить распределение концентрации $C(\tau)$ по длине реактора

$$C = C_0 e^{-K\tau}. \quad /4/$$

При переходе к безразмерному виду системы /1/ - /2/ удобно ввести масштаб времени $\frac{\tau \tau_k}{1 + \gamma}$. Тогда знаковая модель реактора при больших значениях τ и с учетом /4/ примет вид:

$$x = 1 - \exp \left[-K \xi \exp \left(\frac{\theta}{1 + b\theta} \right) \right] \quad /5/$$

$$\frac{d\theta}{dt'} = k \left[1 - \exp \left(-K \exp \left(\frac{\theta}{1 + b\theta} \right) \right) \right] + a - \theta, \quad /6/$$

где

$$x = \frac{C_0 - C}{C_0}; \quad \theta = \frac{T - T_0}{\frac{RT_0^2}{E}}; \quad \theta_x = \frac{T_x - T_0}{\frac{RT_0^2}{E}};$$

$$\theta_{0x} = \frac{T_{0x} - T_0}{\frac{RT_0^2}{E}}; \quad \xi = \frac{\tau}{\tau_k}; \quad t' = \frac{t(1 + \gamma)}{2 \tau_k};$$

$$k = \frac{\Delta \theta_{ag}}{1 + \gamma}; \quad \Delta \theta_{ag} = \frac{\Delta T_{ag}}{\frac{RT_0^2}{E}}; \quad a = \frac{\theta_{0x} + \gamma \theta_x}{1 + \gamma};$$

$$K = K_0 e^{-\frac{E}{2T_0 \tau_k}}; \quad b = \frac{RT_0}{E}.$$

Для математического описания /5/ - /6/ фазовое пространство сводится к прямой, на которой располагаются все фазовые траектории. Однако для исследования характера переходных режимов удобно воспользоваться вспомогательной фазовой диаграммой [2] на плоскости $\frac{d\theta}{dt'} - \theta$.

Примеры таких диаграмм приведены на рис. 1 и 2. Расположение фазовых траекторий на диаграмме зависит от трех параметров: a , k и K . Первый из них объединяет все величины, определяющие интенсивность теплоотвода; второй - характеризует отношение интенсивности тепловыделения при полном превращении исходного вещества к интенсивности теплоотвода; третий - определяется активностью катализатора и величиной условного времени контакта. Четвертый параметр b характеризует энергию активации. При исследовании какой-либо определенной реакции он является постоянным. При переходе к исследованию другой реакции величину b можно оставить неизменной, если соответственно изменить опорную температуру T_0 . На приведенных диаграммах стационарные режимы находятся в точках пересечения линий $a = \text{const}$ и $k = \text{const}$ при заданном K , либо $a = \text{const}$ и $K = \text{const}$ при заданном k .

Как следует из /6/, изменение параметра a приводит к сдвигу оси абсцисс вспомогательной фазовой плоскости на величину $-a$; поэтому достаточно построить вспомогательную фазовую диаграмму при $a = 0$ и переменных значениях K и k . Как видно из приведенных рисунков, количество пересечений /т.е. количество стационарных режимов/ линий $k = \text{const}$ или $K = \text{const}$ с осью абсцисс может быть 1 или 3. В предельных случаях, когда эти линии касаются оси абсцисс число пересечений равно 2.

Из рисунков хорошо видны различия в поведении системы в окрестности 1 и 3 режимов по сравнению со 2^м: при любых как угодно малых возмущениях, поступающих в реактор знаки производной $\frac{d\theta}{dt'}$ и приращения $\Delta \theta$ / $\Delta \theta = \theta - \theta_{ст}$ $\theta_{ст}$ соответствует температуре в стационар-

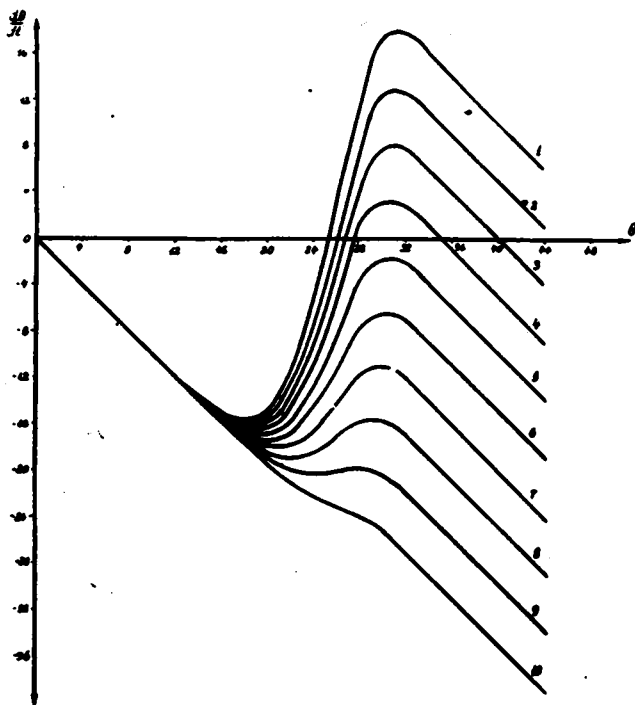


Рис. 1. Вспомогательная фазовая диаграмма при $b = 0,03$, $K = 4 \cdot 10^7$ и различных значениях параметра h :
 1 - 50 ; 2 - 45 ; 3 - 40 ; 4 - 35 ;
 5 - 30 ; 6 - 25 ; 7 - 20 ; 8 - 15 ;
 9 - 10 ; 10 - 5 ;

ном режиме/ для 2-го режима одинаковы. Поэтому малые отклонения от $\theta_{ст}$, равные $\Delta\theta$, вызванные какими-либо внешними воздействиями, приводят в этом случае к появлению приращения того же знака, и в результате система перемещается к 1-му или 3-му стационарному режиму по соответствующей фазовой траектории. Таким образом, средняя /вторая/ точка пересечения линий $a = const$ с фазовыми траекториями соответствует неустойчивым стационарным режимам, а первая и третья - устойчивым. Для первого и третьего /устойчивого/ стационарного режима характерен тот факт, что любое малое отклонение, возникшее в какой-то момент времени, постепенно исчезает после устранения причины, вызвавшей это отклонение; для второго /неустойчивого/ режима отклонение будет возрастать и после устранения возмущения [3]. Если фазовая траектория касается оси абсцисс, то соответствующий этой точке касания стационарный режим находится на границе срыва, а сама точка соответствует границе области существования устойчивого стационарного режима. Эту границу можно найти дифференцированием правой части выражения /6/ и приравниваем ее нулю:

$$\exp\left[-K \exp\left(\frac{\theta}{1+b\theta}\right)\right] \frac{\Delta\theta a q}{(1+b\theta)^2} K \exp\left(\frac{\theta}{1+b\theta}\right) = 1 + \gamma. \quad (7)$$

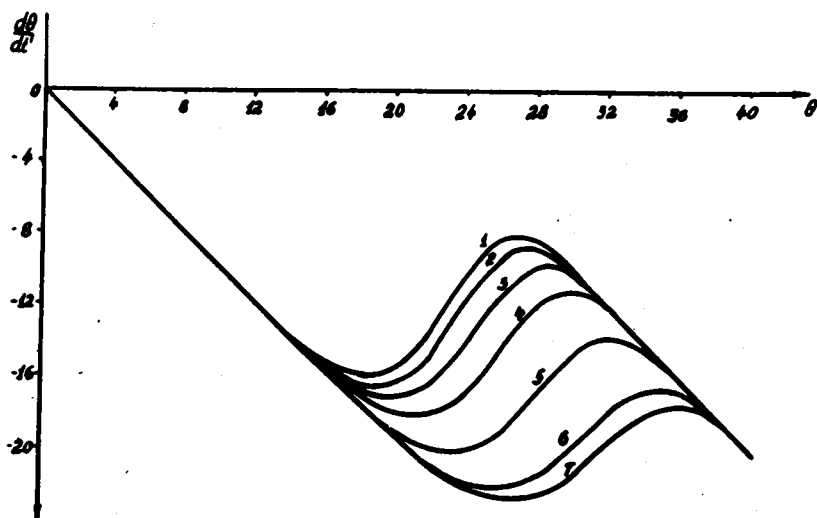


Рис. 2. Вспомогательная фазовая диаграмма при $b = 0,03, h = 20$ и различных значениях параметра K : 1 - 10^{-6} ;
2 - $8 \cdot 10^{-7}$; 3 - $6 \cdot 10^{-7}$; 4 - $4 \cdot 10^{-7}$;
5 - $2 \cdot 10^{-7}$; 6 - 10^{-7} ; 7 - $8 \cdot 10^{-8}$;

Аналогичное выражение было получено также в [4]. Приведенные на рис. 1 и 2 диаграммы дают исчерпывающую информацию о характере переходных режимов. Прежде отметим, что все переходные режимы, возникающие при нанесении единичного скачкообразного возмущения по любому параметру, имеют монотонный характер - знак первой производной не изменяется на всем интервале $0 < t' \leq \infty$. При заданных K , a и h характер переходных процессов можно определять, исходя из положения точки с начальной температурой θ_1 и производной $\frac{d\theta}{dt'}$ на фазовой диаграмме.

При наличии трех стационарных режимов /рис.3/ переходные процессы заканчиваются в точках А или С. Участки фазовых траекторий, достаточно отделенные от точек экстремума, практически представляют собой прямые; им соответствуют низкие или, наоборот, очень высокие степени превращения, при которых характер переходного режима целиком определяется тепловым балансом системы при отсутствии химической реакции или с дополнительным постоянным источником тепла с интенсивностью, равной qC_0 . В обоих случаях переходный режим протекает практически по экспоненте. Графики, соответствующие участкам DC и OA фазовой траектории /рис. 3/, приведены на рис 4. Но если участок фазовой траектории проходит через экстремум или близок к нему /см. рис. 3, участки BA и BC / , то характер переходного процесса резко меняется. На рис. 4 приведены переходные процессы, возникшие в окрестности неустойчивого режима /точка В на рис. 3/.

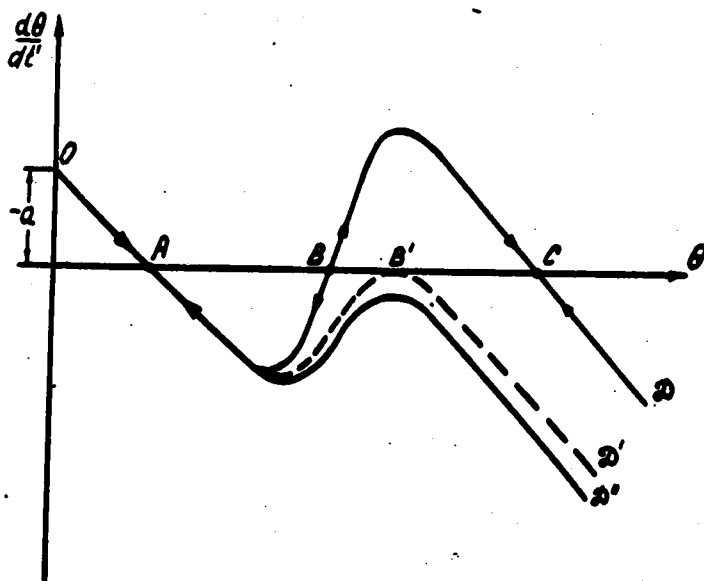
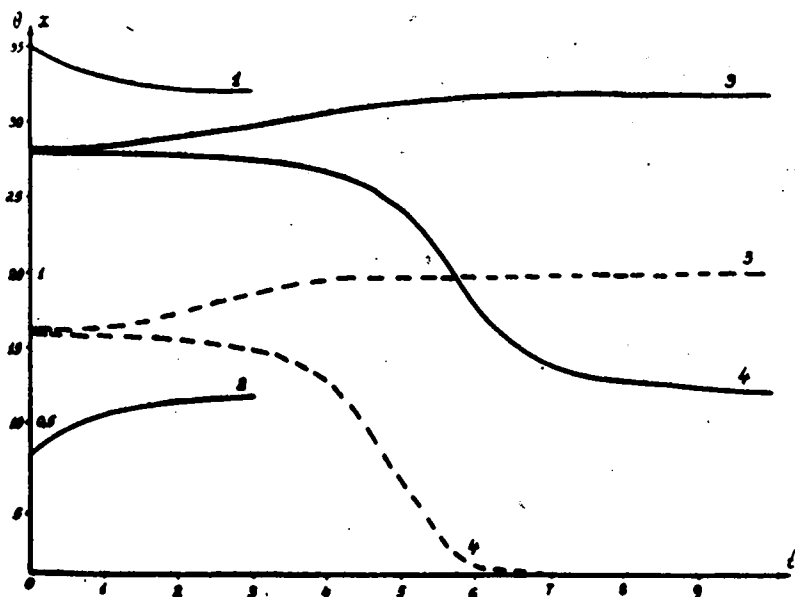


Рис. 3. Характерная вспомогательная фазовая диаграмма

Рис. 4. Различные виды переходных режимов $b = 0,03$, $K = 4 \cdot 10^3$

$h = 20$, $a = 12$ /см. рис. 1/ :

1 - $\theta = 35$; 3 - $\theta = 28,3$;
 2 - $\theta = 30$; 4 - $\theta = 27,7$;
 - θ ; - - - x .

Любые отклонения от точки B приводят к переходу на верхний либо нижний стационарный режим; при этом в начальный период изменение температуры происходит с нарастающей скоростью, приводя к быстрому затуханию либо чрезмерному разогреву реактора.

Еще быстрее развиваются переходные процессы в случае, когда участок фазовой траектории $D'A$ располагается ниже линии срыва $D'B'A$ с верхнего режима на нижний. Явление срыва соответствует слиянию точки B и C /либо B и A /. Срыв может возникнуть при изменении одного из параметров / a , h или K / либо нескольких одновременно. При одинаковой начальной температуре θ_0 , скорость падения температуры будет тем больше, чем дальше располагается фазовая траектория от линии срыва. На рис. 5 указаны переходные режимы, возникающие при изменении параметра a при $h = 20$ и $K = 4 \cdot 10^3$.

Срыв с верхнего режима на нижний происходит при $a = 11,1$; по мере уменьшения a длительность переходных процессов резко падает. Аналогичная картина возникает и при срыве с нижнего режима на верхний. Следует отметить, что кривые, изображенные на рис. 6, начинаются в достаточно отдаленных точках фазовой траектории, включают в себя участки переходных процессов, подобные рассмотренным ранее, - движение по экспоненте /начальный и конечный участки/, и переходной режим из области, близкой к точке срыва.

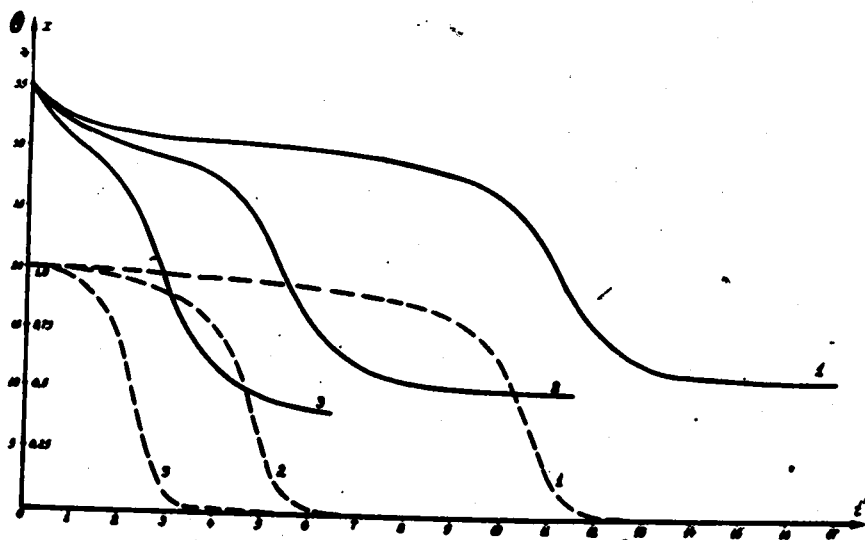


Рис. 5. Различные виды переходных режимов при $b = 0,03$

$K = 4 \cdot 10^{-7}$ $h = 20$, $\theta_0 = 35$ и : 1 - $a = 11$,
2 - $a = 10$, 3 - $a = 8$; - θ ; --- x

Л и т е р а т у р а

1. М.Г.Слинько, В.С.Шеплев, Кинетика и катализ, 2,0000 /1970/.
2. А.А.Андронов, А.А.Витт, С.Э.Хайкин, Теория колебаний, ГИФМЛ, М., 1959.
3. М.Г.Слинько, Моделирование химических реакторов, изд.СО АН СССР, Новосибирск, 1968.
4. М.Г.Слинько, Е.А.Иванов, Ю.Ш.Матрос, В.С.Шеплев, Управляемые системы, Новосибирск, 1969. вып.2.