

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕХОДНЫХ РЕЖИМОВ В НЕПОДВИЖНОМ СЛОЕ КАТАЛИЗАТОРА

В.А.Кириллов, Ю.Ш.Матрос

Динамические свойства неподвижного слоя катализатора определяются скоростью химического превращения на внутренней поверхности зерна катализатора, процессами переноса вещества и тепла внутри пористого зерна, теплоемкостью катализатора и реакционной смеси, пористостью зерна, процессами переноса к наружной поверхности частиц и в свободном объеме слоя, интенсивностью переноса тепла по слою зерен /скелету/ и т.д.

В работе [1] был проведен анализ переходных режимов на отдельном пористом зерне и изучено влияние различных факторов на его инерционные свойства. Так, оказалось, что если $\varphi_T < 0,3$, то инерционностью процессов переноса тепла внутри зерна можно пренебречь. При $\frac{M_{3T}}{M_{3M}} \geq 30$ динамические свойства пористого зерна практически не чувствительны к процессам массопереноса. Если выполняются оба этих неравенства, то при расчете переходных режимов на зерне становится важным учет тепло- и массообмена между реакционной смесью и наружной поверхностью катализатора. В этом случае математическое описание переходных режимов в слое катализатора имеет вид:

$$\frac{1}{\rho e_D^x} \frac{\partial^2 x_1}{\partial \xi^2} - \frac{\partial x_1}{\partial \xi} - \sigma(x_3 - x_1) = \frac{\partial x_1}{\partial \tau_0}, \quad /1/$$

$$\frac{1}{\rho e_T^x} \frac{\partial^2 \theta_1}{\partial \xi^2} - \frac{\partial \theta_1}{\partial \xi} - \sigma(\theta_1 - \theta_3) = \frac{\partial \theta_1}{\partial \tau_0}, \quad /2/$$

$$\sigma(x_3 - x_1) - K(1 - x_3) \exp\left(\frac{\theta_3}{1 + b\theta_3}\right) = \frac{(1 - \varepsilon)\varepsilon_3}{\varepsilon} \frac{\partial x_3}{\partial \tau_0}, \quad /3/$$

$$\frac{1}{\rho e_{CK}} \frac{\partial^2 \theta_3}{\partial \xi^2} + \sigma(\theta_1 - \theta_3) + K\Delta\theta_{ad}(1 - x_3) \exp\left(\frac{\theta_3}{1 + b\theta_3}\right) = \gamma_{CK} \frac{\partial \theta_3}{\partial \tau_0}. \quad /4/$$

Эта модель учитывает процессы нестационарного массо- и теплопереноса в свободном объеме слоя /уравнения 1,2/ и по скелету катализатора /уравнения 3,4/. В приведенном описании x_1 и x_3 , θ_1 и θ_3 определяют степени превращения и температуры в потоке и на зернах катализатора соответственно.

Граничные условия:

$$\left. \begin{aligned} \text{при } \xi = 0 \quad & \frac{\partial x_1}{\partial \xi} = \rho e_D^x (x_1 - x_0); \\ & \frac{\partial \theta_1}{\partial \xi} = \rho e_T^x (\theta_1 - \theta_0); \quad \frac{\partial \theta_3}{\partial \xi} = st(\theta_3 - \theta_0); \end{aligned} \right\} \quad /5/$$

$$\text{при } \xi = n \quad \frac{\partial x_1}{\partial \xi} = \frac{\partial \theta_1}{\partial \xi} = 0; \quad \frac{\partial \theta_3}{\partial \xi} = st(\theta - \theta_3). \quad /6/$$

Начальные условия:

$$\text{при } H_0 = 0 \quad \left. \begin{aligned} x_1 &= x_1(\xi); \theta_1 = \theta_1(\xi); \\ x_3 &= x_3(\xi); \theta_3 = \theta_3(\xi). \end{aligned} \right\} \quad /7/$$

При увеличении линейной скорости газового потока возрастает интенсивность внешнего тепло- и массообмена между реакционной смесью и наружной поверхностью зерна катализатора и слой приближается к квазигомогенному. Математическое описание переходных режимов в этом случае будет иметь вид:

$$\frac{1}{Pe_d} \frac{\partial^2 x}{\partial \xi^2} - \frac{\partial x}{\partial \xi} - K(1-x) \exp\left(\frac{\theta}{1+b\theta}\right) = \frac{\partial x}{\partial H_0}; \quad /8/$$

$$\frac{1}{Pe_T} \frac{\partial^2 \theta}{\partial \xi^2} - \frac{\partial \theta}{\partial \xi} + K_d \theta_{ad}(1-x) \exp\left(\frac{\theta}{1+b\theta}\right) = Y_{cl} \frac{\partial \theta}{\partial H_0}. \quad /9/$$

Граничные условия:

$$\text{при } \xi = 0 \quad \left. \begin{aligned} \frac{\partial x}{\partial \xi} &= Pe_d (x - x_0); \\ \frac{\partial \theta}{\partial \xi} &= Pe_T (\theta - \theta_0). \end{aligned} \right\} \quad /10/$$

$$\text{при } \xi = L \quad \frac{\partial x}{\partial \xi} = \frac{\partial \theta}{\partial \xi} = 0. \quad /11/$$

Начальные условия:

$$\text{при } H_0 = 0 \quad x = x(\xi); \theta = \theta(\xi). \quad /12/$$

Начальные условия /7,12/ определяют распределение степеней превращения и температур по длине слоя катализатора в стационарном режиме, в окрестности которого изучаются переходные режимы.

Исследуем вначале квазигомогенную модель слоя. Система уравнений /8,9/ решалась численно на ЭЦМ "Минск-2" методом прогонки [2]. Расчет стационарного режима проводился следующим образом. Задавая произвольное начальное распределение степеней превращения и температур по длине слоя $x = x'(\xi)$ и $\theta = \theta'(\xi)$, система /8,9/ решалась при значениях x_0 и θ_0 , соответствующих изучаемому стационарному режиму. Для сокращения затрат машинного времени параметр задавался равным 1. Рассчитанный таким образом стационарный режим $x = x(\xi)$, $\theta = \theta(\xi)$ и определял начальные условия /12/. Переходный режим рассчитывался из /8,9/ с учетом найденных начальных условий /12/ при значениях $x_0 = x \pm \Delta x$ или $\theta_0 = \theta \pm \Delta \theta$, отличающихся на некоторую величину Δx или $\Delta \theta$ от заданных значений этих входных параметров в исследуемом стационарном режиме.

Расчеты были проведены при варьировании параметров модели в пределах: $Pe_d = 0,2 - 2,0$; $Pe_T = 0,1 - 2,0$; $Y_{cl} = 1-500$; $K = 0,0001 - 0,05$; $\Delta \theta_{ad} = 2-10$; $b = 0,05 - 0,20$, что охватывало область их практического изменения. Изучим влияние параметров модели на переходные режимы в слое катализатора.

Параметр γ_{cl} определяет, какой из видов процессов переноса /массо- или тепло- / определяет динамические свойства неподвижного слоя. При достаточно больших значениях этого параметра его абсолютное значение можно рассматривать как масштаб времени переходного режима в слое катализатора, массоемкость же слоя в этом случае не оказывает практически никакого влияния на его инерционные свойства. При этих условиях длительность переходного режима прямо пропорциональна величине γ_{cl} , а профили температур и степеней превращения для разных моментов времени смещены по времени также пропорционально γ_{cl} . Для иллюстрации сказанного на рис. 1 приведены некоторые результаты расчетов при значениях $\gamma_{cl} = 50, 100, 200, 500$ при изменении температуры на выходе в слой. Как видно из этого рисунка, профили температур становятся подобными и смещенными по времени на величину, пропорциональную отношению теплоемкостей слоя и реакционной смеси, начиная с $\gamma_{cl} = 100$. Полученное соотношение позволяет значительно сократить затраты машинного времени при расчете переходных режимов. Так, вместо расчетов при значениях $\gamma_{cl} > 100$ их можно проводить при $\gamma_{cl} = 100$ и вводить соответствующие временные поправки. Производную $\frac{\partial x}{\partial H_0}$ в уравнении /8/ в этом случае можно опустить.

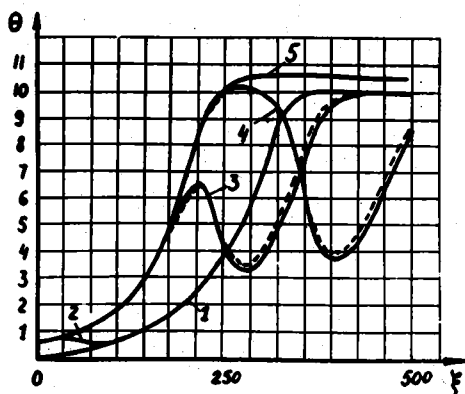


Рис. 1 Влияние параметра γ_{cl} на переходные режимы. $Re_T = 1,0$; $Re_d = 2,0$; $K = 0,0005$; --- $\gamma_{cl} = 100, 200, 500$; --- $\gamma_{cl} = 50$. Переходной режим вызван изменением $\theta_0 = 0$ на $0,5$. Цифры соответствуют: 1 - $H_0 = 0$, 2 - $H_0 = 50$, 3 - $H_0 = 250$, 4 - $H_0 = 350$, 5 - $H_0 = 650$, $H_0 = H_0$: γ_{cl} .

Параметры Re_T и Re_d характеризуют процессы продольного переноса тепла и вещества за счет эффективных теплопроводностей и диффузии. Из физических соображений ясно, что для гетерогенных каталитических процессов, у которых $\gamma_{cl} > 100$, влияние Re_d на переходные режимы должно быть несущественным. На рис. 2 приведены некоторые результаты расчетов при значениях $Re_d = 0,5$ и $2,0$. Из представленных данных видно, что продольный перенос практически не влияет как на стационарные, так и на нестационарные профили температур и степеней превращения.

ния, хотя на последние это влияние несколько больше. Расчеты, проведенные при разных значениях Re_d , показали, что влияние этого параметра на инерционные свойства слоя становится существенным только при $\gamma_{cl} < 50$.

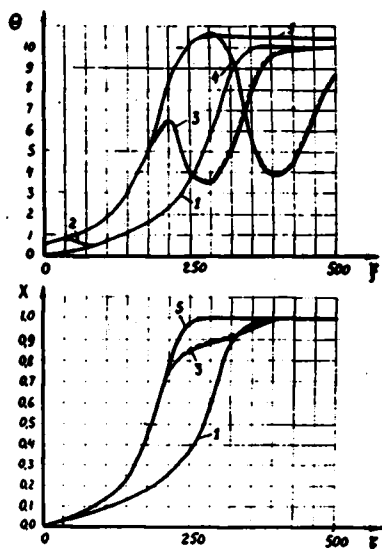


Рис. 2. Влияние Re_d на переходной режим. $\gamma_{cl} = 100$; $Re_T = 160$; $K = 0,0005$; ---- $Re_d = 0,5$; - - - $Re_d = 2,0$; $\theta_0 = 0 \rightarrow 0,5$. Цифры соответствуют моментам времени: 1 - $No = 0$, 2 - $No = 5000$, 3 - $No = 25000$, 4 - $No = 37500$, 5 - $No = 65000$.

Продольный перенос тепла на динамические свойства неподвижного слоя влияет гораздо сильнее, и учет его чаще всего необходим /рис.3/.

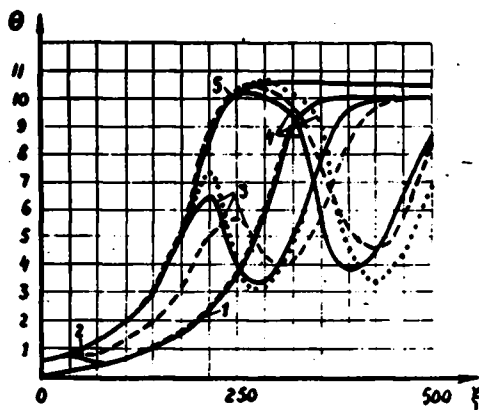


Рис. 3. Влияние Re_T на переходный режим. $K = 0,0005$; $Re_d = 2,0$; --- $Re_T = 1,0$; - - - $Re_T = 0,5$; $Re_T = 2,0$; $\Delta\theta_{ad} = 10$; $\theta_0 = 0 \rightarrow 0,5$. Цифры соответствуют моментам времени: 1 - $No = 0$, 2 - $No = 5000$, 3 - $No = 25000$, 4 - $No = 37500$, 5 - $No = 65000$.

Чувствительность переходных режимов к этому параметру зависит от величины константы скорости реакции, адиабатического разогрева, отношения теплоемкостей. /при $\gamma_{cl} > 100$ /, величины и знака возмущений, которые могут поступить на вход в слой. Продольный перенос тепла влияет в основном на характер переходных режимов, так, при уменьшении Re_T профили температур становятся более пологими. На основании рис. 3 можно сделать вывод о том, что продольный перенос тепла сильнее влияет на профили температур в нестационарных условиях, чем в стационарном режиме.

Система уравнений /8,9/ нелинейна. Наличие этой нелинейности приводит к тому, что отношение выходного параметра /например, температуры/ к входному может сильно зависеть от величины и знака возмущений. Так, на рис. 4 приведены переходные режимы в отклонениях для центральной точки слоя и для выхода из него. Из этого рисунка, в частности, видно, что при одном и том же абсолютном значении возмущения, но имеющем разный знак, величины динамических забросов существенно отличаются. Сильно зависят от знака возмущения и величины отклонений от стационарного режима. При прочих равных условиях величины этих отклонений зависят также от параметра " b ". Так, с увеличением " b " система /8,9/ по своим свойствам приближается к линейной. Это связано с тем, что увеличение этого параметра соответствует уменьшению энергии активации, которая и определяет в данном случае степень нелинейности.

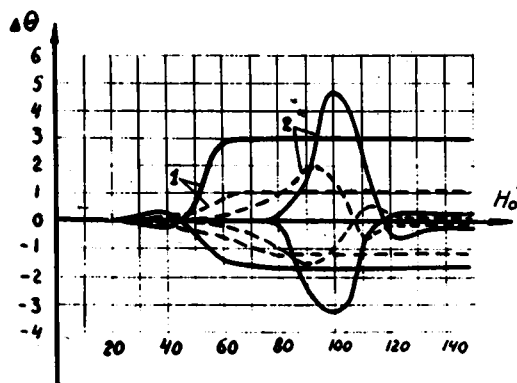


Рис. 4. Влияние параметра " b " на переходный режим. --- $b = 0,1$; --- $b = 0,2$. 1 - $n = 250$; 2 - $n = 500$; $\theta_0 = 0 \rightarrow \pm 0,2$. $H_0 = H_0: n$.

Примеры переходных режимов при изменении температуры на входе в слой приведены на рис. 5. Из этого рисунка видно, что в нестационарных условиях при уменьшении температуры на входе в слой могут иметь место значительные перегревы катализатора по сравнению со стационарным режимом. Причина этого лежит в том, что при понижении температуры на входе в слой начальные участки его оказываются при низких температурах, благодаря чему превращения в них понижается.

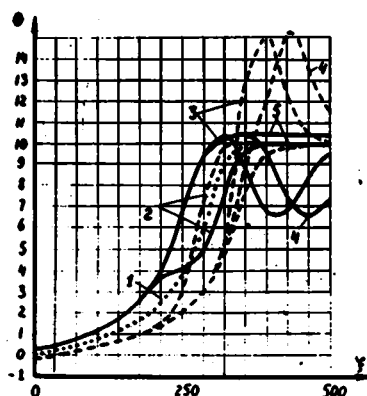


Рис. 5. Переходные режимы при изменении температуры на входе в слой. $K = 0,0005$; $Re_T = 1,0$; $Re_d = 2,0$; $b = 0,1$; --- $\theta_0 = 0 \rightarrow -0,2$ --- $\theta_0 = 0 \rightarrow +0,2$. Цифры соответствуют моментам времени: 1 - $No = 0$, 2 - $No = 25000$, 3 - $No = 40000$, 4 - $No = 45000$, 5 - $No = 70000$.

Средние же участки слоя благодаря сравнительно высокой теплоемкости твердых частиц в начальные моменты времени продолжают оставаться при температуре, близкой к исходному стационарному режиму. С течением времени из-за поступления реакционной смеси с пониженной степенью превращения интенсивность тепловыделения на этих участках возрастает и температура начинает повышаться. Однако по мере постепенного охлаждения всего слоя температура в средних его участках также начинает понижаться до нового стационарного режима. При повышении температуры на выходе наблюдается обратная картина. Полученный результат имеет принципиальное значение для процессов, в которых по каким-то причинам недопустим даже кратковременный перегрев катализатора. Наличие динамического заброса должно быть учтено при разработке системы автоматического управления реактором.

Переходим к исследованию модели, соответствующей системе уравнений /1-4/. При анализе модели основное внимание было уделено рассмотрению влияния параметра внешнего обмена σ . Если форма зерен катализатора достаточно близка к сферической, то $S_{yg} = \frac{6(1-\epsilon)}{d}$ и $\sigma \approx 6St$. Для большинства практически важных случаев $St = 0,1-0,01$.

Система уравнений /1-4/ решалась на ЭЦМ "Минск-2" методом прогонки [3]. Все расчеты были проведены при $\gamma_{cl} > 100$, когда влиянием Re_d и Re_T на динамические свойства неподвижного слоя можно пренебречь.

В результате численного анализа было получено, что обмен веществом и теплом между потоком и зернами катализатора влияет в основном на характер переходных режимов. Это влияние выражается в увеличении перепадов температур и степеней превращения между газом и катализатором при уменьшении St . При этом профили температур на начальных участках слоя становятся круче и процесс как-бы смещается ближе ко

входу. Уменьшается также величина динамических забросов. Длительность переходных режимов при уменьшении St остается практически неизменной /рис. 6/.

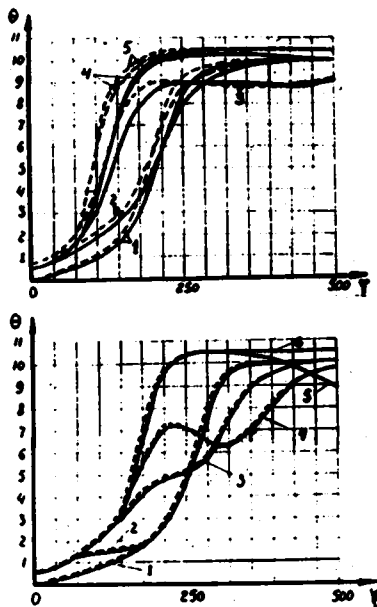


Рис. 6. Влияние внешнего тепло- и массообмена на переходные режимы. — температуры газа, ---- температура катализатора. $Pe_{ск} = 0,5$; $K = 0,0005$; $\Delta\theta_{ад} = 10$; $a/St = 0,01$; 6/ - $St = 0,1$. Цифры соответствуют моментам времени: 1 - $No = 0,2$ - $No = 10000$, 3 - $No = 20000$, 4 - $No = 25000$; 5 - $No = 50000$; 6 - $No = 85000$.

При увеличении St уменьшается разность температур между потоком реакционной смеси и катализатором, и решения, полученные по модели /1-4/ приближаются к результатам расчетов по квазигомогенной модели. При анализе процессов на зерне [1] было показано, что переходные режимы практически не чувствительны к перепаду между потоком и зерном при $\frac{Bi_r}{\psi_T \cdot \tau_h \psi_T} > 100$. Если ψ_T малы, то $\frac{\tau_h \psi_T}{St} \approx \psi_T$ и приведенное неравенство можно преобразовать к виду $\frac{\Delta\theta_{ад} K}{St} > 100$. Расчеты переходных режимов, выполненные при разных значениях этого отношения показали, что результаты расчетов, полученные по моделям /1-4/ и /7-8/ становятся достаточно близкими, если выполняется такое неравенство:

$$\frac{St}{\Delta\theta_{ад} W} \gg 100. \quad /13/$$

Этот результат приведен на рис. 7 и 8. Из рис. 7 видно, что при малых значениях W решения по рассматриваемым моделям близки. Затем с ростом скорости реакции профили температур значительно расходятся. На рис. 8 на всем интервале изменения температуры выполнялось неравенство /13/. Совпадение результатов расчетов по обеим моделям удовлетво-

рительное. Таким образом, условие /13/ определяет границу применимости квазигомогенной модели для определения динамических свойств слоя катализатора.

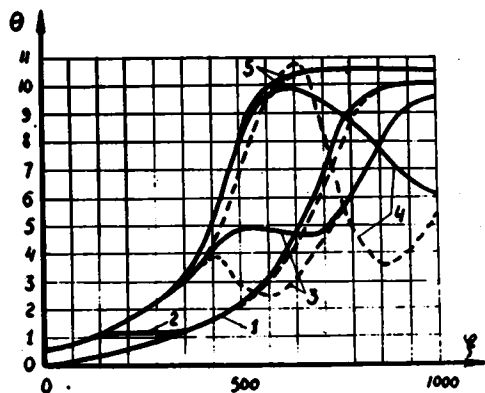


Рис. 7. Сравнение моделей. $St = 0,05$; $\Delta\theta_{ad} = 10$; $K = 0,0002$; $Pe_{ck} = 0,5$; $\gamma_{ck} = 0$ 0,5. Цифры соответствуют моментам времени: 1 - $Ho = 0,2$ - $Ho = 20000$, 3 - $Ho = 50000$, 4 - $Ho = 80000$, 5 - $Ho = 150000$. ----- квазигомогенная модель, -.-.-.- модель /1-4/.

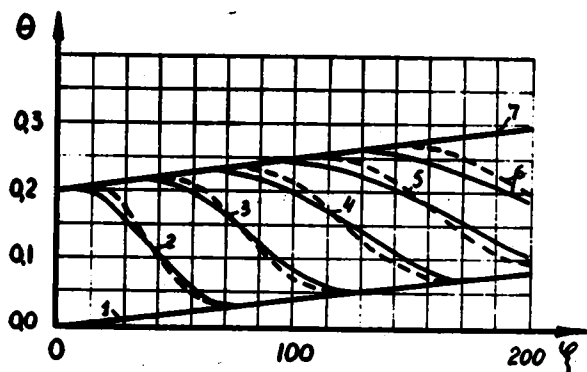


Рис. 8. Сравнение моделей. $K = 0,0002$; $\Delta\theta_{ad} = 2,0$; $St = 0,05$. Цифры соответствуют моментам времени: 1 - $Ho = 0,2$ - $Ho = 2000$, 3 - $Ho = 4000$, 4 - $Ho = 6000$, 5 - $Ho = 8000$, 6 - $Ho = 10000$, 7 - $Ho = 28000$.

Принятые обозначения

$$Pe_D^x = \frac{ud}{D_H + D_b}; \quad Pe_T = \frac{udc_p}{\lambda_H + \lambda_b}; \quad \sigma = \frac{BS_{ad}}{u} = \frac{\alpha S_{ad}}{uc_p}; \quad H_0 = \frac{ut}{\varepsilon d};$$

$$\gamma_{ck} = \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{C_{ck}}{C_p}; \quad Pe_{ck} = \frac{udc_p}{\lambda_{ck}}; \quad \xi = \frac{l}{d}; \quad n = \frac{L}{d}; \quad K = \frac{kd}{u}; \quad b = \frac{RT_0}{E};$$

$$\Delta\theta_{ad} = \Delta T_{ad} \frac{E}{RT_0^2}; \quad \theta = \frac{(T-T_0)E}{RT_0^2}; \quad \gamma_{cl} = \frac{C_{cl}}{C_p}; \quad Pe_D = \frac{ud}{D_L}; \quad Pe_T = \frac{udc_p}{\lambda_L};$$

$$\psi_T^2 = \psi^2 \Delta \theta_{ad} \varphi; \varphi = \frac{D_{эф} C_p}{\lambda_{эф}}; M_{3T} = \frac{(C_k + \epsilon_3 C_p) d^2}{4 \lambda_{эф}}; M_{3M} = \frac{\epsilon_3 d^2}{4 D_{эф}};$$

$$St = \frac{B \epsilon}{u} = \frac{\alpha \epsilon}{u C_p}; Bi_L = \frac{\alpha d}{2 D_{эф}}; W = K(1 - K) \exp\left(\frac{\theta}{T + b \theta}\right);$$

u - скорость газа на полное сечение колонны; d - размер зерна; $D_n, D_b, \lambda_n, \lambda_b$ - коэффициенты молекулярной, вихревой диффузии и теплопроводности соответственно; $C_{ск}, C_{сл}, C_p$ - теплоемкости скелета, слоя и смеси соответственно; B, α - коэффициенты массо- и теплообмена; ϵ_3, ϵ - пористости зерна и слоя; $\lambda_L, \lambda_{ск}$ - теплопроводности продольного слоя и скелета; D_L - продольная диффузия; $D_{эф}, \lambda_{эф}$ - коэффициенты эффективных диффузий и теплопроводности зерна; ψ - параметр Тиле; R - газовая постоянная; T_0 - опорная температура; T - текущая температура; E - энергия активация; $T_{ад}$ - адиабатический разогрев; ℓ - текущая длина слоя; L - общая длина слоя; θ_0, χ_0 - температура и степень превращения на входе в слой; t - время.

Поступила в редакцию 1.7.1970 г.

Л и т е р а т у р а

1. Ю.Ш.Матрос, В.А.Кириллов, В.П.Гаевой, Исследование переходных режимов на пористом зерне катализатора. Управляемые системы. Новосибирск, № 4-5, 1970, 123.

2. В.А.Кузин, Всесоюзная конференция по химическим реакторам. Новосибирск, Наука, 3, 1965, 471.

3. В.П.Гаевой, В.А.Кириллов, Численный метод расчета нестационарных процессов в реакторах с неподвижным слоем катализатора. Управляемые системы, № 4-5, 1970, 131.