

УСТОЙЧИВОСТЬ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИХ КОНТАКТНЫХ ПРОЦЕССОВ В ПСЕВДООЖИЖЕННОМ СЛОЕ С НАСАДКОЙ

М.Г.Слинько, Е.А.Иванов, Ю.Ш.Матрос, В.С.Шеплев

Известно [1], что в псевдооживленном слое значительная часть реакционной смеси проскакивает в виде пузырей без достаточного контакта с катализатором. При помещении в слой насадки, разрушающей пузыри, обмен газом между плотной фазой и пузырями резко увеличивается, а слой по степени превращения и избирательности приближается к слою идеального вытеснения.

Таким образом, по газовой фазе слой находится между режимами идеального смешения и идеального вытеснения, ближе к последнему. В то же время благодаря значительной теплоемкости катализатора в слое с насадкой сохраняется высокая эффективная теплопроводность и слой практически изотермичен. Система с полным перемешиванием по газу и катализатору была исследована на устойчивость ранее [2]. В настоящей работе исследована система с полным перемешиванием по катализатору и идеальным вытеснением по газу. Для такой системы определено количество стационарных режимов и их устойчивость. Математическое описание системы имеет вид:

$$u \frac{\partial C}{\partial l} + \epsilon \frac{\partial C}{\partial t} = -Kf(C), \quad /1a/$$

$$\tau \beta \frac{\partial T}{\partial t} = (T_0 + \gamma T_x) - (1 + \gamma)T + \Delta T_{ag} K \tau \frac{\int_0^l f(C) dl}{LC_0}, \quad /1b/$$

Здесь

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

u - скорость реакционной смеси, отнесенная по всему сечению реактора, м/сек;

W - расход реакционной смеси в аппарат, м³/сек;

l - координата длины реактора, м;

L - общая длина реактора, м;

ϵ - пористость слоя;

t - время, сек;

E - энергия активации, кал/моль;

R - универсальная газовая постоянная, $\frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{град}}$;

$f(C)$ - кинетическая функция;

K_0 - предэкспонента;

C - концентрация реагирующего компонента в смеси;

T, T_x - температура реакционной смеси соответственно на входе, выходе и температура хладагента, °C;

C_k, C_p - теплоемкость катализатора и реакционной смеси, соответственно,

ккал/м³.град;

α - коэффициент теплопередачи от реакционной смеси к хладагенту, ккал/м².сек.град;

Q - тепловой эффект реакции, $\frac{\text{ккал}}{\text{м}^3}$;

C_0 - начальная концентрация реагирующего компонента, доли;

F - поверхность теплообмена, м².

Индексом S в дальнейшем будем обозначать значения параметров T , C , K в стационарном режиме T_s , C_s , K_s .

Найдем количество стационарных режимов, определяемых решением системы /1а/ и /1б/, когда $\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial T}{\partial t} = 0$.

и

$$C(l)|_{l=0} = C_0. \quad /3/$$

Для реакции первого порядка $f(C) \equiv C$, и поэтому

$$C(l) = C_0 e^{-\frac{Kl}{U}}, \quad /4/$$

$$\frac{\int_0^L C dl}{LC_0} = \frac{1 - e^{-K\tau}}{K\tau}, \quad /5/$$

Подставив /5/ в /1б/, найдем, что для стационарного режима

$$Q_p \equiv \Delta T_{ag} (1 - e^{-K_s \tau}) = \gamma(T_s - T_x) + (T_s - T_0) \equiv Q_T. \quad /6/$$

где Q_p и Q_T соответствуют интенсивностям тепловыделений и теплоотвода в реакторе, а T_s и K_s - значения параметров в стационарном режиме.

В данном случае $Q_p(T_s)$ имеет одну точку перегиба. Действительно, вторая производная

$$\frac{d^2 Q_p(T_s)}{dT_s^2} = \Delta T_{ag} \tau K_s \frac{E^2}{R^2 T_s^2} \left(1 - \frac{2RT_s}{E} - K_s \tau\right) e^{-K_s \tau} \quad /7/$$

принимает нулевое значение только в одной точке. Следовательно, уравнение /6/ может иметь не более 3 решений и система /1а/ /1б/ не более трех стационарных состояний. Можно показать, что для реакции любого порядка /кроме нулевого/ число стационарных состояний также не более трех.

Устойчивость того или иного стационарного режима можно определить из анализа системы /1а/ /1б/. Но, учитывая, что теплоемкость катализатора гораздо выше теплоемкости реакционной смеси, влияние массоемкости аппарата на динамические характеристики системы будет незначительным. Поэтому в уравнении /1а/ можно положить $\frac{\partial C}{\partial t} = 0$,

и для анализа устойчивости исследуемой системы достаточно изучить устойчивость нулевого решения уравнения

$$\tau \frac{dT}{dt} (T - T_s) = -(1 + \gamma)(T - T_s) + \Delta T_{ag} \tau \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{K}{LC_0} \int_0^L f(C) dl \right) \Big|_{T=T_s} (T - T_s). \quad /8/$$

В частности, для реакции первого порядка, используя соотношение /5/ получим следующее необходимое и достаточное условие устойчивости

$$1 + \gamma > \Delta\theta_{ag} K_s \tau e^{-K_s \tau}, \quad /9/$$

где

$$\Delta\theta_{ag} = \Delta T_{ag} \frac{E}{RT_s^2}.$$

В [2] было получено условие устойчивости для реактора идеального смешения по газовой фазе

$$1 + \gamma > \Delta\theta_{ag} \frac{K_s \tau}{(1 + K_s \tau)^2}, \quad /10/$$

которое, естественно, отличается от условия /9/.

Сравним, как влияет на устойчивость системы учет того факта, что газовая фаза в реакторе представляет собой слой идеального вытеснения. Для этого разберем 2 случая:

а/ Температура и концентрация на входе, а также температуры в реакционном объеме и хладоагента одинаковые. Кроме того, количество загружаемого катализатора для реактора без дополнительных устройств /газовая фаза - объем идеального смешения/ таково, что степень превращения в нем равна степени превращения на выходе из реактора с дополнительными устройствами. Рассмотрим отношение правых частей неравенств /9/ и /10/:

$$\frac{(K_s \tau e^{-K_s \tau})_{\text{выт}}}{(1 + K_s \tau)^2}_{\text{смеш}} = - \frac{\ln \frac{C}{C_0}}{1 - \frac{C}{C_0}} = - \frac{\ln z}{1 - z} \equiv \varphi(z), \quad /11/$$

Из /11/ видно, что $\varphi(z) > 0$ ($0 < z < 1$), $\lim_{z \rightarrow 0} \varphi(z) = +\infty$, $\lim_{z \rightarrow 1} \varphi(z) = 1$ и $\varphi(z)$ монотонно убывает, так как $\varphi'(z) = - \frac{z - 1 - \ln z}{(1 - z)^2}$ не имеет нулей на промежутке $0 < z < 1$. Действительно, обозначив $\frac{1}{z} = y$, $y > 1$, можно показать, что уравнение $y - 1 = \ln y$ не имеет нулей для $y > 1$. Из сказанного следует, что $\varphi(z) > 1$ для $0 < z < 1$ и $\varphi(1) = 1$.

Таким образом, в рассматриваемом случае стационарный режим в реакторе с дополнительными устройствами /идеальное вытеснение по газовой фазе/ менее устойчив, чем реактор идеального смешения. Такой вывод получился из-за того, что величина обратной связи по теплу для реактора идеального смешения оказывается меньшей из-за большего количества катализатора в нем, что следует из равенства

$$(e^{K_s \tau})_{\text{выт}} = (1 + K_s \tau)_{\text{смеш}}. \quad /12/$$

Это приводит к тому, что у реактора с идеальным вытеснением по газу величина параметрической чувствительности $\frac{dT}{dT_0}$ /или $\frac{dT}{dT_k}$, $\frac{dT}{dC_0}$ / оказывается выше, чем у реактора с идеальным смешением.

б/ Рассмотрим случай, когда загрузка катализатора в обоих случаях и все прочие условия / T_k, C_0, γ, T_0, T / также одинаковые. Здесь степень превращения на выходе из реактора окажется большей для случая идеального вытеснения по газовой фазе. Отношение правых частей /9/ и /10/ будет равно:

$$(1 - K_s \tau)^2 e^{-K_s \tau} = (1 + z)^2 e^{-z} = \psi(z). \quad /13/$$

Учитывая, что $\psi(0) = 1$, $\psi(\infty) = 0$ и $\psi'(z) = (1 - z^2)e^{-z}$, получим, что при значениях $\tau < \frac{2}{K_s}$ реактор с идеальным вытеснением по газу более устойчив, чем с идеальным смешением. При $\tau > \frac{3}{K_s}$ наблюдается обратная картина.

Для практического использования полученного выражения /9/ более удобно записать его в виде:

$$\frac{(T_s - T_0) + \gamma(T_s - T_x)}{(1 + \gamma) \frac{R T_s^2}{E}} < \frac{\frac{C_0 - C}{C_0}}{\frac{C}{C_0} \ln \frac{C_0}{C}}. \quad /14/$$

Для реакции любого порядка ($f(C) = C^n$) вместо /14/ получим

$$\frac{(T_s - T_0) + \gamma(T_s - T_x)}{(1 + \gamma) \frac{R T_s^2}{E}} < \frac{\frac{C_0 - C_s}{C_0}}{\frac{1}{n-1} \left[\frac{C_s}{C_0} - \frac{f(C_s)}{f(C_0)} \right]}. \quad /15/$$

Поступила в редакцию 20.3.1969 г.

Л и т е р а т у р а

1. М. Лева, Псевдоожигение, Гостоптехиздат, 1961.
2. М. Г. Слинько, Кинетика и катализ, I, I, 153-161 /1960/.