

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА НИТРОВАНИЯ АМИЛА В РЕАКТОРАХ ИДЕАЛЬНОГО СМЕШЕНИЯ И ВЫТЕСНЕНИЯ

В. И. Быков, С. Б. Цыбенова*, А. Г. Кучкин*

Институт вычислительного моделирования СО РАН, 660036 Красноярск, bykov@fivt.kgtu.runnet.ru

*Красноярский государственный технический университет, 660074 Красноярск

Проведен параметрический анализ математических моделей процесса нитрования амила в реакторах идеального смешения и вытеснения. Построены зависимости стационарных состояний от определяющих параметров, кривые кратности и нейтральности стационарных состояний, параметрические и фазовые портреты системы. Для трубчатого реактора найдены критические значения входной концентрации и коэффициента теплообмена, при которых происходит срыв стационарного режима нитрования амила.

ВВЕДЕНИЕ

Одной из важных проблем конверсии является переработка компонентов ракетного топлива, в том числе амила (тетраоксид азота). Утилизация амила, гептила, меланжей и других компонентов позволяет получать ряд полезных продуктов [1]. В [2] описана модельная установка для переработки амила в продукцию производственно-технического назначения и приведены результаты эксперимента, целью которого было получение нитроалканов газофазным нитрованием углеводов. Нитроалканы — уникальные высококипящие химические растворители — служат исходными веществами для получения лекарственных препаратов и биологически активных веществ. В [2] в качестве реагентов применяли углеводород (в частности, пропан), амил и воздух. На вход реактора реагенты подавали уже нагретыми (раздельно) до определенной температуры.

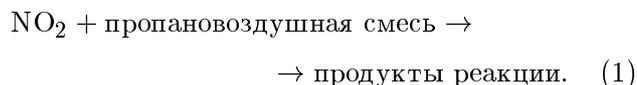
Одной из трудностей в управлении установкой является возможность потери устойчивости стационарного режима и быстрого перехода в режим высокотемпературного горения (тепловой взрыв). Эффективным средством стабилизации рабочего режима оказалось управление температурой охлаждающей рубашки и температурой на входе в реактор. В данной работе на основе проведенного параметрического анализа соответствующих математических моделей даны количественные оценки эффективности различных управляющих параметров с целью создания в дальнейшем автоматизированной системы управления технологическим процессом.

Один из вариантов брутто-реакции выглядит следующим образом:



где RH — алкильный радикал, NO₂ — двуокись азота.

При математическом моделировании использовалась одностадийная схема реакции вида



Рассматривались модели реакторов идеального смешения и идеального вытеснения. По аналогии с [3] исследовались режимы реактора вытеснения и особенности проведения процессов в нем. Анализировалась возможность управления процессом в трубчатом реакторе, которому соответствуют экспериментальные данные [2].

ПАРАМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ РЕАКТОРА ИДЕАЛЬНОГО СМЕШЕНИЯ

Проведем параметрический анализ модели реактора смешения для схемы (1) с размерными параметрами, отвечающими экспериментальным данным (см. таблицу). Кинетические параметры соответствуют данным, опубликованным в известном обзоре по газофазному нитрованию алканов [4].

Предэкспонента и энергия активации константы скорости реакции, данные в [4], соответствуют тем температурам, при которых на модельной установке [2] был получен основной

Значения параметров реактора и процесса нитрования

Физические параметры	Значения параметров
Плотность смеси, ρ	$8,75 \cdot 10^{-5}$ моль/см ³
Теплоемкость смеси, c_p	1740,33 Дж/(моль·К)
Коэффициент теплопередачи, h	0,01 Дж/(см ² ·с·К)
Объем реактора, V	2734 см ³
Площадь поверхности реактора, S	2430 см ²
Длина реакционной трубы, l	172 см
Диаметр трубы, d	4,5 см
Теплота реакции, $(-\Delta H)$	$1,95 \cdot 10^6$ Дж/моль
Объемный расход, q	27,3 см ³ /с
Энергия активации, E	$1,51 \cdot 10^5$ Дж/моль
Предэкспоненциальный множитель, k^0	$1,97 \cdot 10^{14}$ с ⁻¹
Универсальная газовая постоянная, R	8,31 Дж/(моль·К)
Время реакции, t	10 с
Входная концентрация NO ₂ , X^0	$5 \cdot 10^{-5}$ моль/см ³
Входная температура NO ₂ , T_0	573 К
Температура стенок реактора, T_w	573 К
Концентрация реакционной смеси, $X_{см}$	$30,5 \cdot 10^{-5}$ моль/см ³

массив экспериментальных данных. Теплофизические и геометрические характеристики соответствуют особенностям модельной экспериментальной установки по газофазному нитрованию амила.

Математическая модель сферического реактора, в котором реакция протекает по схеме (1), выглядит следующим образом:

$$V \frac{dX}{dt} = -Vk(T)(X_{см} - X)X + q(X^0 - X) = f(X, T), \quad (2)$$

$$c_p \rho V \frac{dT}{dt} = (-\Delta H)Vk(T)(X_{см} - X)X + qc_p \rho(T_0 - T) + hS(T_w - T) = g(X, T),$$

где $X_{см}$ — концентрация реакционной смеси, X — концентрация NO₂, $(X_{см} - X)$ — концентрация пропановоздушной смеси (в эксперименте в соотношении 1 : 6), обозначения остальных параметров см. в таблице. Используемая в (2) кинетическая зависимость отвечает

принятой в соответствии с (1) схеме превращений $A + B \rightarrow C$. Для этой реакции второго порядка кинетическая функция имеет вид $k(T)(X_{см} - X)X$.

Проведем параметрический анализ модели (2) на основе методики, описанной в [3].

Стационарные состояния. Система стационарности для модели (2) имеет вид

$$\begin{aligned} -Vk(T)(X_{см} - X)X + q(X^0 - X) &= 0, \\ (-\Delta H)Vk(T)(X_{см} - X)X + qc_p \rho(T_0 - T) + hS(T_w - T) &= 0. \end{aligned} \quad (3)$$

Выразим X из первого уравнения:

$$X = \frac{qc_p \rho(T_0 - T) + hS(T_w - T)}{q(-\Delta H)} + X^0 \quad \text{или} \quad X = X^0 - C, \quad (4)$$

где $C = [qc_p \rho(T_0 - T) + hS(T_w - T)]/q(-\Delta H)$. Окончательно уравнение стационарности приобретает вид

$$(-\Delta H)Vk(T)(X_{см} - X^0 + C)(X^0 - C) =$$

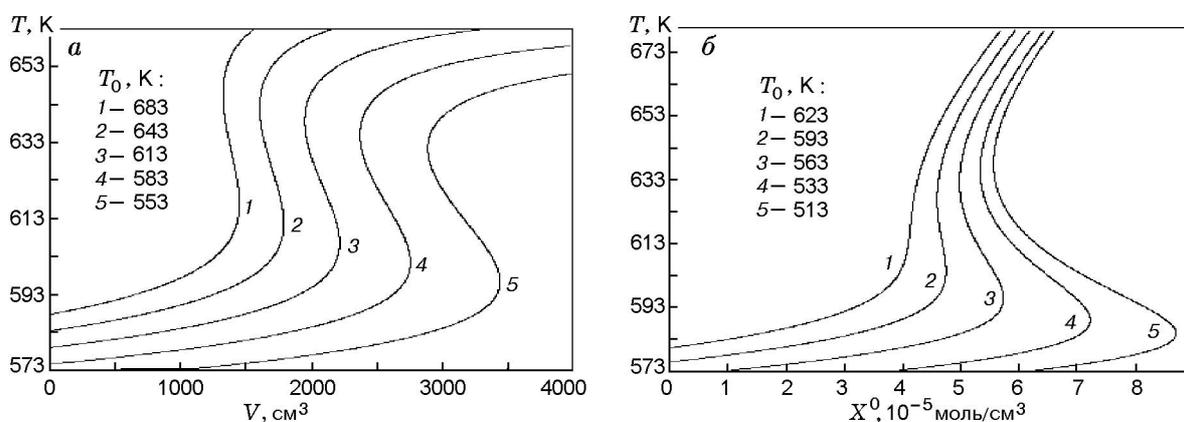


Рис. 1. Параметрические зависимости $T(V)$ (а) и $T(X^0)$ (б)

$$= qc_p \rho (T - T_0) + hS(T - T_w), \quad (5)$$

где выражение слева — функция тепловыделения, справа — функция теплоотвода.

Параметрические зависимости. Из (5) получаем

$$X^0(T) = C + \frac{X_{\text{см}}}{2} - \sqrt{\left(C + \frac{X_{\text{см}}}{2}\right)^2 - C\left(X_{\text{см}} + C + \frac{q}{Vk(T)}\right)}, \quad (6)$$

$$V(T) = \frac{Cq}{k(T)(X_{\text{см}} - X^0 + C)(X^0 - C)},$$

где C определено в (4).

Примеры построения параметрических зависимостей в соответствии с формулами (6) даны на рис. 1.

Элементы матрицы Якоби для системы (2) следующие:

$$a_{11} = \frac{\partial f}{\partial X} = -k(T)(X_{\text{см}} - 2X) - \frac{q}{V};$$

$$a_{12} = \frac{\partial f}{\partial T} = -\frac{E}{RT^2}k(T)(X_{\text{см}} - X)X;$$

$$a_{21} = \frac{\partial g}{\partial X} = \frac{(-\Delta H)k(T)}{\rho c_p}(X_{\text{см}} - 2X); \quad (7)$$

$$a_{22} = \frac{\partial g}{\partial T} = \frac{E}{RT^2} \frac{(-\Delta H)k(T)}{\rho c_p} (X_{\text{см}} - X)X - \frac{q}{V} - \frac{hS}{V\rho c_p}.$$

В соответствии со стандартной процедурой параметрического анализа с использованием (7) можно записать в явном виде выражения для кривых бифуркаций стационарного состояния.

Кривая кратности.

$$L_{\Delta}(X^0, V):$$

$$V(T, X^0) = \frac{Cq}{k(T)(X_{\text{см}} - X^0 + C)(X^0 - C)},$$

$$X^0(T) = \left(\frac{X_{\text{см}}}{2} + C - \frac{AC}{A - BC}\right) - \left[\left(\frac{X_{\text{см}}}{2} + C - \frac{AC}{A - BC}\right)^2 - C(X_{\text{см}} + C) + \frac{AC(X_{\text{см}} + 2C)}{A - BC}\right]^{1/2}, \quad (8)$$

где $A = k(T)(q + hS/\rho c_p)$, $B = (E/RT^2)[q(-\Delta H)k(T)/\rho c_p]$, c_p определено в (4).

Пример построения линии кратности (8) в плоскости (X^0, V) при варьировании третьего параметра дан на рис. 2, а.

Кривая нейтральности.

$$L_{\sigma}(X^0, V):$$

$$V(T, X^0) = \frac{Cq}{k(T)(X_{\text{см}} - X^0 + C)(X^0 - C)},$$

$$X^0(T) = \left(\frac{X_{\text{см}}}{2} + C - \frac{Cq}{D}\right) - \left[\left(\frac{X_{\text{см}}}{2} + C - \frac{Cq}{D}\right)^2 - C\left(X_{\text{см}} + C - \frac{q}{D}(X_{\text{см}} + 2C)\right)\right]^{1/2}, \quad (9)$$

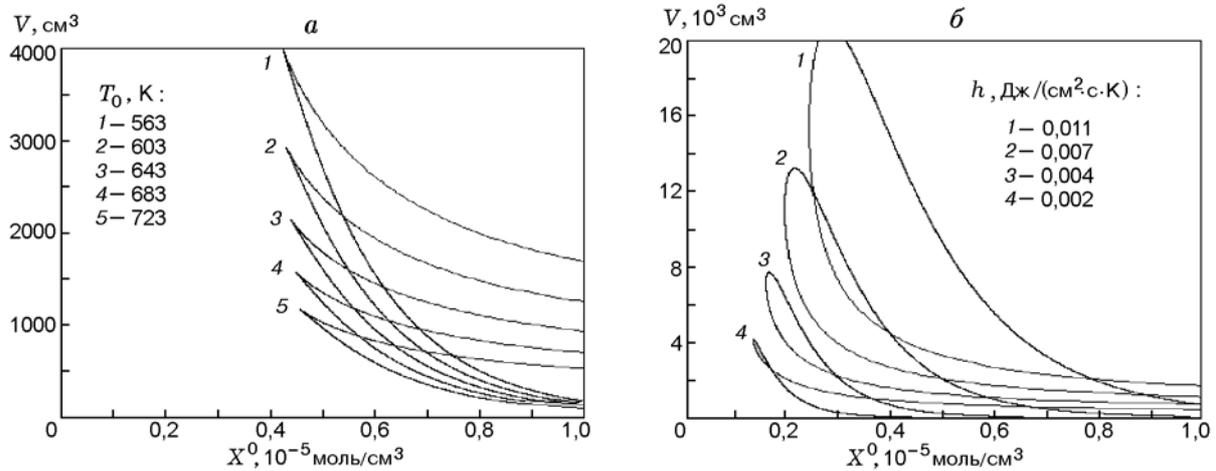


Рис. 2. Бифуркационные кривые кратности (а) и нейтральности (б) в плоскости параметров (X^0, V)

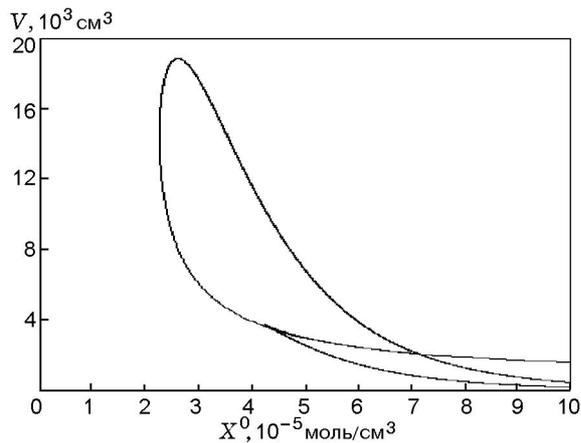


Рис. 3. Параметрический портрет в плоскости (X^0, V) при $h = 0,01$ Дж/(см²·с·К)

где

$$D = 2q + \frac{hS}{\rho c_p} - \frac{E}{RT^2} \frac{Cq(-\Delta H)}{\rho c_p}.$$

Пример построения кривых нейтральности (9) дан на рис. 2, б. Видно, что размер области с одним неустойчивым стационарным состоянием существенно зависит от значения коэффициента теплопередачи. Параметрический портрет в плоскости (X^0, V) приведен на рис. 3. Область низкотемпературных стационарных режимов может быть определена по аналогии с [3]. Она характеризуется относительно низкими значениями X^0 и V . Расчеты показывают высокую параметрическую чувствительность стационарных зависимостей от

значений h . Поэтому данный параметр можно рекомендовать в качестве управляющего воздействия.

Временные зависимости, отвечающие существованию автоколебаний, приведены на рис. 4. Соответствующий фазовый портрет дан на рис. 5. Полученные параметрические зависимости, кривые кратности и нейтральности, а также параметрические портреты и соответствующие фазовые портреты могут быть использованы при оценке динамических характеристик реактора идеального смешения. Кроме того, построенные расчетные характеристики могут быть полезны при проектировании реактора идеального вытеснения.

МОДЕЛЬ РЕАКТОРА ИДЕАЛЬНОГО ВЫТЕСНЕНИЯ

Математическая модель реактора идеального вытеснения, в котором осуществляется экзотермическая реакция нитрования (1), в стационарном случае имеет вид

$$u \frac{dX}{dl} = -k(T)(X_{cm} - X)X,$$

$$c_p \rho u \frac{dT}{dl} = (-\Delta H)k(T)(X_{cm} - X)X + \frac{4h}{d}(T_w - T), \quad (10)$$

где l — текущая длина реактора, $0 \leq l \leq L$, L — общая длина цилиндрического реактора,

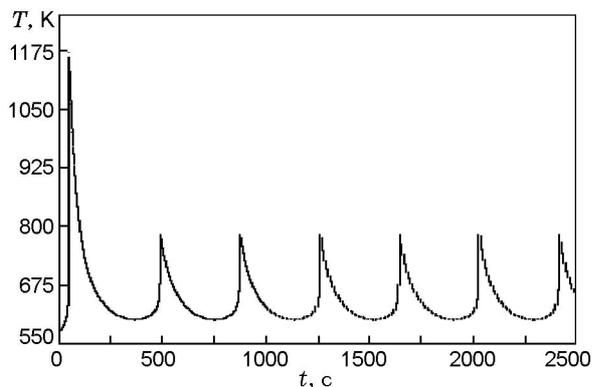


Рис. 4. Зависимость температуры от времени при $h = 0,01$ Дж/(см²·с·К), $X^0 = 4 \cdot 10^{-5}$ моль/см³, $V = 8000$ см³, $T(0) = 573$ К, $X(0) = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/см³

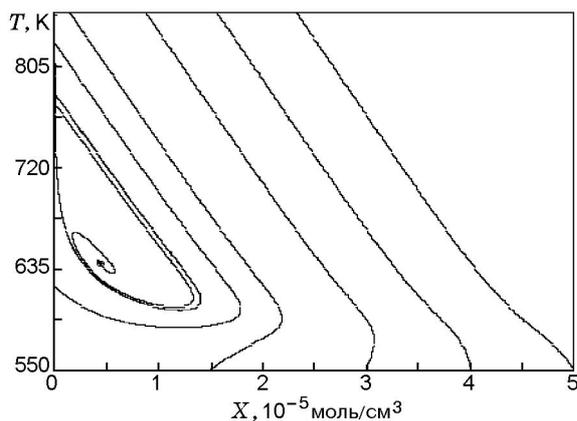


Рис. 5. Фазовый портрет для неустойчивого стационарного состояния при $V = 8000$ см³, $h = 0,01$ Дж/(см²·с·К), $X^0 = 4 \cdot 10^{-5}$ моль/см³

d — диаметр реактора, u — скорость подачи реакционной смеси. В (10) выбор кинетической зависимости осуществляется аналогично (2). Условия на входе в реактор запишем в виде

$$X(0) = X^0, \quad T(0) = T_0. \quad (11)$$

Значения теплофизических параметров и пределов их изменения взяты из модели реактора идеального смешения (см. таблицу).

Программа проведения расчетов и исследования модели (10) аналогична [3]. Специфика модели (10) состоит в учете концентрации пропановоздушной смеси, что выражается в появлении множителя $(X_{\text{см}} - X)$.

Диаметр и длину реактора выбирали исходя из требования, чтобы объем реактора иде-

ального вытеснения примерно соответствовал объему реактора идеального смешения. Пример сопоставления автоколебательного режима в реакторе идеального смешения (см. рис. 4) и соответствующих профилей температуры и концентрации в реакторе идеального вытеснения дан на рис. 6. Автоколебания в реакторе смешения характеризуются существенным периодическим возрастанием и падением температуры, соответствующий профиль температуры в реакторе вытеснения также имеет ярко выраженную горячую точку. Как и ранее, расчеты показывают, что положение горячей точки примерно соответствует величине $l_* = ut_*$, где t_* — период автоколебаний в реакторе смешения. Таким образом, исследование динамических характеристик реактора смешения позволяет оценить положение горячей точки в реакторе вытеснения.

Важно отметить эффект высокой чувствительности температуры горячей точки при варьировании параметров. Существует своего рода бифуркационное значение параметров, при котором достаточно плавный профиль температуры переходит в профиль с резким подъемом температуры, что можно характеризовать как тепловой взрыв в трубе. Примеры такого перехода от плавных к резким профилям температуры даны на рис. 6, 7, где в качестве варьируемых параметров выступали коэффициент теплопередачи через стенку реактора и входная концентрация NO₂. Расчеты показывают, что существуют такие критические значения этих параметров, при которых происходит резкий подъем температуры в определенном сечении цилиндрического реактора.

При реализации процесса в опытно-промышленном реакторе необходимо проводить реакцию нитрования при мягких температурных режимах. В этом случае происходит неполное окисление и выход полезного продукта максимален. В проводимых расчетах принимались следующие режимные ограничения: $T < T_{\text{max}}$, где T_{max} — предельно допустимая температура. Она вводится как параметр и в расчетах может варьироваться. Например, расчеты для $T_{\text{max}} = 650$ К приведены на рис. 8. При достаточно малых значениях h в определенном сечении реактора может произойти резкий подъем температуры, существенно превышающей T_{max} . Для предотвращения этой аварийной ситуации предлагается резко повысить значение коэффициента

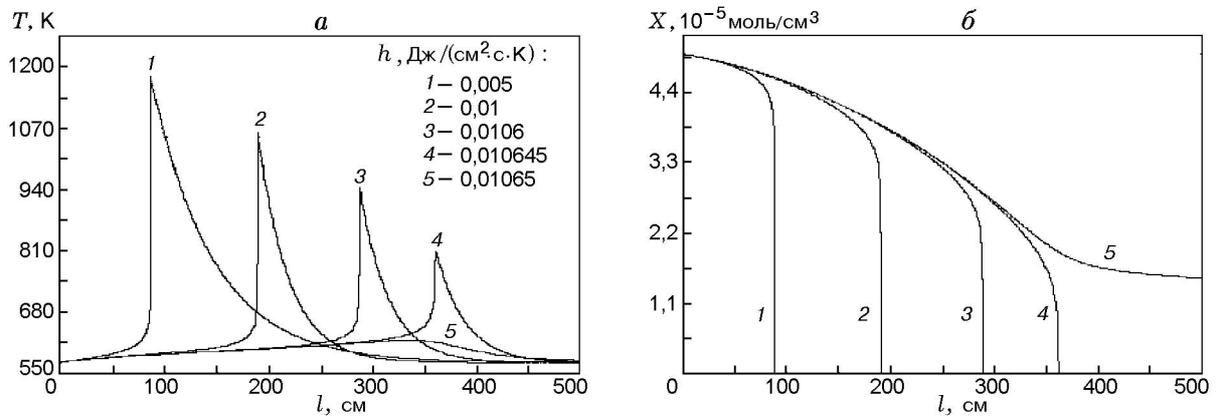


Рис. 6. Профили температуры (а) и концентрации (б) по длине реактора идеального вытеснения при варьировании условий теплообмена ($u = 1,717386$ см/с, $T_0 = 573$ К, $X^0 = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/см³)

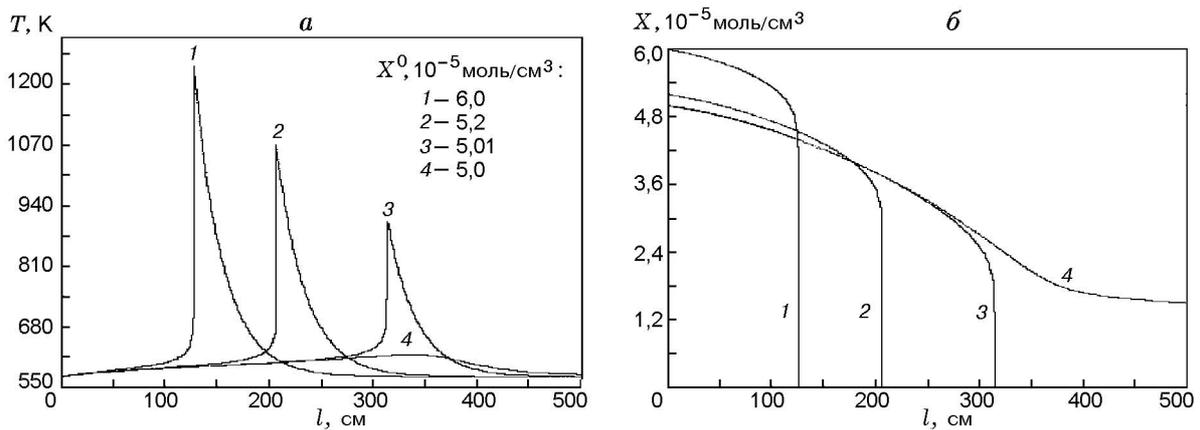


Рис. 7. Профили температуры (а) и концентрации (б) по длине реактора при варьировании входной концентрации NO₂ ($u = 1,717386$ см/с, $T_0 = 573$ К, $h = 0,01065$ Дж/(см²·с·К))

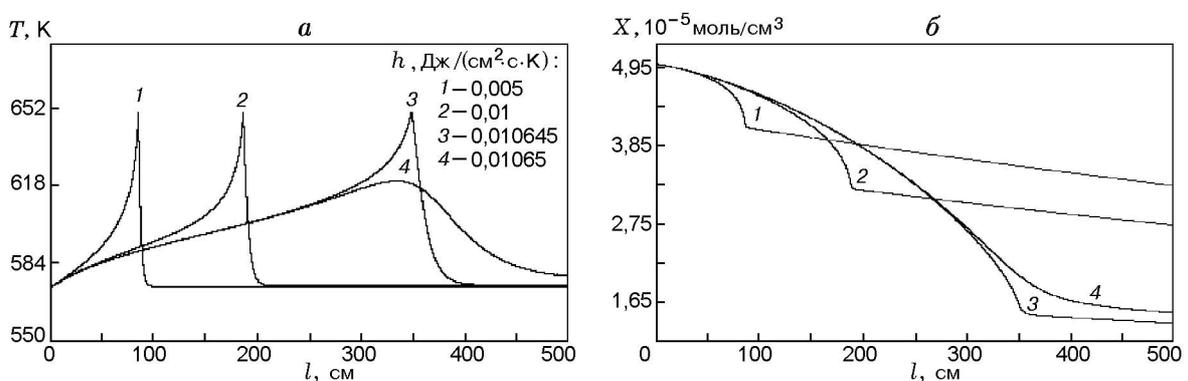


Рис. 8. Рассчитанные профили температуры (а) и концентрации (б) по длине опытно-промышленного реактора при варьировании условий теплообмена ($u = 1,717386$ см/с, $T_0 = 573$ К, $X^0 = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/см³)

теплообмена. Именно такие режимы использовались на опытно-промышленной установке для стабилизации температурных профилей. Это еще раз подтверждает адекватность математической модели (10) имеющимся экспериментальным данным [2]. Кроме того, отметим, что в качестве регулирующего параметра может выступать входная концентрация X^0 . Чувствительность профилей температуры и концентрации к этому параметру также высокая.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Построена и проанализирована математическая модель газофазного нитрования амила в режимах идеального смешения и вытеснения. Показана высокая параметрическая чувствительность динамики процесса относительно условий теплообмена и входных данных, что позволяет предложить эффективные способы предотвращения аварийных ситуаций. Результаты параметрического анализа соответствующих моделей дают возможность получить количественные характеристики условий потери устойчивости рабочих режимов нитрования, выделить управляющие параметры, к варьированию которых динамика системы наиболее чувствительна. Анализ временных зависимостей позволяет оценить характерные времена переходных процессов, что необходимо

знать при выборе схемы управления реакторов. Динамические забросы, времена релаксации и критические условия воспламенения можно определить из расчетов фазовых портретов, временных зависимостей и соответствующих бифуркационных кривых. В этом смысле параметрический анализ является необходимым этапом анализа динамики системы с целью ее оптимального управления.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Утилизация** компонентов ракетного топлива: Материалы Второй Всерос. науч.-техн. конф. / Под ред. В. Н. Подвезенного. Красноярск: НПК «Красхиммаш» АТН РФ, 1994.
2. **Карасев В. П., Кучкин А. Г., Подвезенный В. Н., Алейников Е. С.** Модельная установка для получения нитроалканов газофазным нитрованием // Утилизация компонентов ракетного топлива: Материалы Второй Всерос. науч.-техн. конф. Красноярск: НПК «Красхиммаш» АТН РФ, 1994.
3. **Быков В. И., Цыбенова С. Б.** Параметрический анализ моделей реакторов идеального смешения и вытеснения // Физика горения и взрыва. 2001. Т. 37, № 5. С. 36–48.
4. **Баллод А. П., Штерн В. Я.** Реакции газофазного нитрования алканов // Успехи химии / Ин-т нефтехимического синтеза АН СССР им. А. В. Топчиева. М., 1976. Вып. 8. С. 1428–1460.

*Поступила в редакцию 29/IX 2000 г.,
в окончательном варианте — 2/II 2001 г.*