

УДК 536.46+66.084

ТРАНСФОРМАЦИЯ ТЕПЛОВЫХ РЕЖИМОВ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ В УСЛОВИЯХ ГАРМОНИЧЕСКИХ ВОЗМУЩЕНИЙ СКОРОСТИ И ТЕМПЕРАТУРЫ РЕАГЕНТА НА ВХОДЕ В АДИАБАТИЧЕСКИЙ РЕАКТОР

А. А. Бутаков, Е. Н. Шатунова, А. Ю. Костин

Институт проблем химической физики РАН, 142432 Черноголовка, akostin@icp.ac.ru

На основании физических представлений и результатов тепловой теории горения проведен качественный анализ и математическое моделирование трансформации стационарных распределений температуры по длине адиабатического реактора в условиях периодических возмущений скорости движения реагирующего вещества в реакторе и его температуры на входе в реактор. Установлено, что при определенных значениях амплитуды и частоты гармонических возмущений скорости течения реагентов удается повысить тепловую устойчивость процесса (увеличить предвзрывной разогрев).

Ключевые слова: адиабатический реактор, математическое моделирование, тепловые режимы, периодические возмущения, стабилизация неустойчивых режимов.

DOI 10.15372/FGV20160505

Характерной особенностью экзотермических процессов в химических реакторах является существование областей высокой параметрической чувствительности: в определенных условиях небольшое изменение значений определяющих параметров приводит к резкому изменению температуры в реакторе. С точки зрения безопасности работы реактора интерес представляет исследование вопроса множественности стационарных режимов химического реактора, а также изучение нестационарных явлений и задачи стабилизации неустойчивых режимов [1–4]. Авторы [3] исследовали модель [2] и получили параметрическую зависимость для определения границ области множественности стационарных состояний, при этом, как отметили сами авторы, зависимость хорошо описывает границы области множественности лишь при малых значениях критерия Пекле ($Pe \leq 10$). В работе [4] получены условия, которые позволяют выбирать параметрические колебания давления, обеспечивающие устойчивость реактора идеального смешения. Искусственно создаваемые нестационарные условия работы аппаратов химической технологии позволяют интенсифицировать тепло- и массообменные процессы [5–7], повысить селектив-

ность и степень превращения [8–11]. Авторами [12] исследовано влияние различных параметров (концентрации реагента, периода вынужденных колебаний, температуры катализатора) на увеличение эффективности процесса и показано, что проведение процесса в нестационарных условиях существенно увеличивает выход целевого продукта. В [13] рассмотрена оптимизация процесса гидрирования бензола и установлена принципиальная возможность увеличения в несколько раз конверсии бензола в циклическом режиме по сравнению со стационарным. Особо следует отметить монографии [14–16], в которых имеется обширная библиография по данному вопросу.

При проведении активированных экзотермических процессов даже малые возмущения способны вызвать переход из низкотемпературного режима процесса в высокотемпературный фронтальный режим и обратно. Целью данной работы являлось исследование условий смены тепловых режимов экзотермической реакции в системе с распределенными параметрами в зависимости от амплитуды и периода гармонических колебаний скорости движения и входной температуры реагента.

Рассмотрим трансформацию тепловых режимов гомогенной экзотермической реакции в адиабатическом реакторе (в отсутствие теплопотерь через его боковые стенки) при гармониче-

ческом изменении параметров в реакторе: скорости потока и температуры реагентов на входе в реактор. Математическое описание исследуемого процесса при определенных допущениях сводится к следующей системе уравнений, записанных в безразмерных переменных [2]: уравнение теплопроводности

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \frac{1}{\text{Pe}} \frac{\partial^2 \theta}{\partial \xi^2} - \varphi(\tau) \frac{\partial \theta}{\partial \xi} + \frac{\text{Da}}{\gamma} (1 - \eta)^n \exp \frac{\theta}{1 + \beta \theta}, \quad (1)$$

уравнение диффузии

$$\frac{\partial \eta}{\partial \tau} = \frac{\text{Le}}{\text{Pe}} \frac{\partial^2 \eta}{\partial \xi^2} - \varphi(\tau) \frac{\partial \eta}{\partial \xi} + \text{Da} (1 - \eta)^n \exp \frac{\theta}{1 + \beta \theta}, \quad (2)$$

граничные условия

$$\xi = 0: \quad \frac{\partial \theta}{\partial \xi} = \varphi(\tau) \text{Pe} (\theta - \psi(\tau) \theta_{en}), \quad (3)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial \xi} = \varphi(\tau) \frac{\text{Pe}}{\text{Le}} \eta,$$

$$\xi = 1: \quad \frac{\partial \theta}{\partial \xi} = 0, \quad \frac{\partial \eta}{\partial \xi} = 0, \quad (4)$$

начальные условия

$$\tau = 0: \quad \theta = \theta_0, \quad \eta = \eta_0. \quad (5)$$

Здесь

$$\varphi(\tau) = 1 + A_1 \sin(\omega_1 \tau), \quad \psi(\tau) = A_2 \sin(\omega_2 \tau),$$

$$\text{Da} = \frac{LC_0^{n-1} k_0 \exp(-E/RT_0)}{u_f}, \quad \text{Le} = \frac{D}{a},$$

$$\text{Pe} = \frac{Lu_f}{a}, \quad \beta = \frac{RT_0}{E}, \quad \gamma = \frac{RT_0^2 c_p \rho}{EQC_0},$$

$$\theta = \frac{E}{RT_0^2} (T - T_0), \quad \tau = \frac{u_f}{L} t,$$

$$\xi = \frac{x}{L}, \quad \eta = \frac{C_0 - C}{C_0},$$

где Da, Le, Pe — параметры Дамкелера, Льюиса, Пекле; A_1, ω_1 — амплитуда и частота возмущений скорости потока реагентов; A_2, ω_2 —

амплитуда и частота возмущений температуры реагентов на входе в реактор; a — коэффициент температуропроводности; D — коэффициент диффузии; T, T_0 — текущая и начальная температура; L — длина реактора; E, R, Q — энергия активации, универсальная газовая постоянная, тепловой эффект реакции; k_0 — предэкспоненциальный множитель; n — порядок реакции; C, C_0 — текущая и начальная концентрация вещества; u_f — линейная скорость потока; ρ, c_p — плотность и теплоемкость при постоянном давлении; θ, θ_{en} — безразмерная температура внутри реактора и на его входе; t, τ — размерное и безразмерное время; x, ξ — размерная и безразмерная продольные координаты; η — конверсия (глубина превращения).

Алгоритм численного решения данной системы уравнений основан на использовании линейной неявной двухслойной разностной схемы. Аппроксимация строится на подвижной, неравномерной, адаптирующейся к решению разностной сетке [17]. Порядок аппроксимации первый, схема безусловно-устойчивая. Полученные линейные разностные уравнения решались методом прогонки. Для повышения точности расчета на каждом временном слое применялся итерационный процесс. В зависимости от градиентов вычисляемых значений и динамики изменения температурных и концентрационных профилей по длине реактора в процессе численного счета происходило дробление или укрупнение ранее измельченного шага по пространству. При измельчении шага применялась неравномерная сетка и использовалось условие, что соседние значения могут отличаться друг от друга не более чем в два раза, а максимальное значение при укрупнении шага не превышает значения начального равномерного разбиения по пространству.

Следует отметить, что в данной работе рассматривались значения параметров β и γ существенно меньше единицы, что соответствует химическим реакциям с большими значениями энергии активации и теплового эффекта, а также невырожденным условиям теплового взрыва, а именно: $\beta \leq 0.05, \gamma \leq 0.07$ [18].

Ранее при анализе стационарных тепловых режимов работы адиабатического реактора вытеснения [19] было показано, что в плоскости координат Pe–Da можно выделить шесть областей (рис. 1), отличающихся количеством

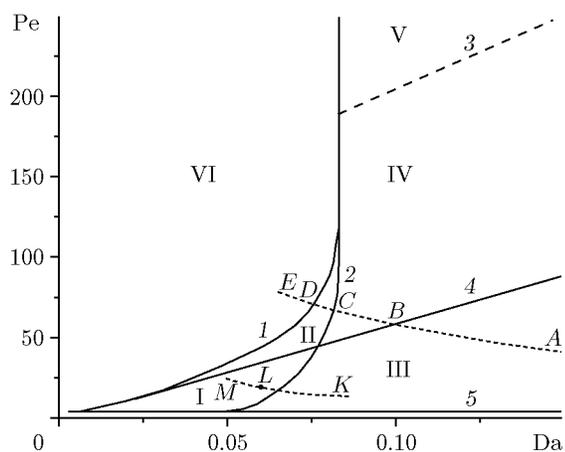


Рис. 1. Области существования тепловых режимов экзотермической реакции в адиабатическом реакторе вытеснения:

$\gamma = 0.07, \beta = 0.05, n = 1, Le = 1$; I, II — области существования неединственности стационарных состояний процесса; III–VI — области, которым соответствует единственный стационарный режим: III — режим горения, IV — промежуточный, V — индукционный, VI — режим продува; кривые 1–5 — линии бифуркации областей I–VI

и типом устойчивых стационарных тепловых режимов (рис. 2). Две из них — I и II — являются областями существования неединственности стационарных режимов, в которых в зависимости только от начальных условий возможны два типа стационарного распределения температуры по длине реактора (рис. 2, кривые 1–3).

Вначале рассмотрим влияние периодического изменения скорости потока реагентов ($\varphi(\tau) = 1 + A_1 \sin(\omega_1 \tau), \psi(\tau) \equiv 1$). Из структуры безразмерных параметров Pe и Da следует, что совокупности последовательно меняющихся значений скорости потока (u_f) можно поставить в соответствие кривую в плоскости Pe–Da, имеющую форму гиперболы. Длина и положение этой кривой на плоскости Pe–Da определяются амплитудой скорости потока реагентов и начальными (невозмущенными) значениями параметров Pe и Da. В тех случаях, когда амплитуда изменения скорости достаточно велика и рассматриваемая кривая проходит через несколько областей плоскости Pe–Da, каждому отрезку этой кривой будут соответствовать различные типы стационарных продольных профилей температуры и, соответственно, глубины превращения. Следовательно, при достаточно медленном (квазистационарном) изменении скорости потока реагентов

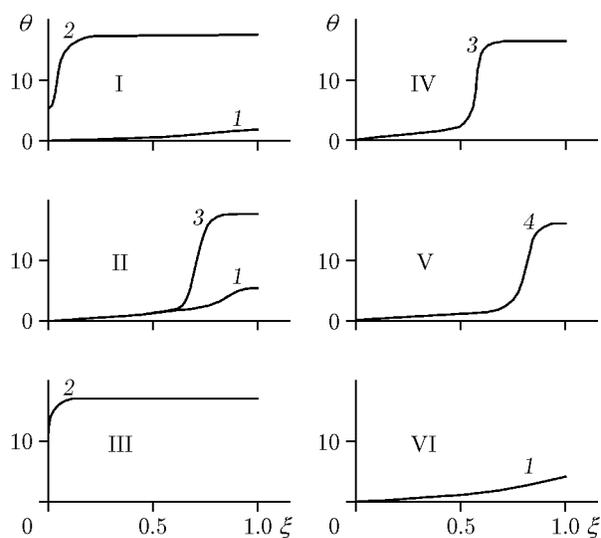


Рис. 2. Характерные распределения температуры по длине реактора, соответствующие областям I–VI, представленным на рис. 1:

I — $Pe = 20, Da = 0.05$, кривые: 1 — $\theta_0 = 0, \eta_0 = 0$, 2 — $\theta_0 = 10, \eta_0 = 0.8$; II — $Pe = 55, Da = 0.075$, кривые: 1 — $\theta_0 = 0, \eta_0 = 0$, 3 — $\theta_0 = 10, \eta_0 = 0.8$; III — $Pe = 20, Da = 0.1, \theta_0 = 0, \eta_0 = 0$; IV — $Pe = 70, Da = 0.1, \theta_0 = 0, \eta_0 = 0$; V — $Pe = 200, Da = 0.1, \theta_0 = 0, \eta_0 = 0$; VI — $Pe = 70, Da = 0.04, \theta_0 = 0, \eta_0 = 0$

данная кривая (будем называть ее траекторией состояний) позволит априори проследить последовательность чередования тепловых режимов работы реактора, характеризуемых соответствующими распределениями температуры и концентрации по длине реактора.

Поясним вышесказанное на примере. Для этого выберем на плоскости Pe–Da точку с координатами $Pe = 60, Da = 0.1$ (см. рис. 1, точка B) и зададим амплитуду возмущений $A = 0.5$. Будем считать, что частота возмущений достаточно мала и процессы в реакторе успевают подстроиться к изменению скорости потока.

Выбранным значениям Pe, Da соответствует кривая ABCDE. Точка B соответствует стационарному (невозмущенному) состоянию системы, отрезок BCDE — положительной полуволне возмущений, BA — отрицательной полуволне.

Рассмотрим чередование тепловых режимов в течение одного периода возмущений. По мере возрастания скорости потока (первая четверть периода) зона интенсивной химической реакции (фронт горения) будет двигаться по

реактору в направлении движения вещества, и при значениях Pe и Da , соответствующих точке D , лежащей на кривой 1 рис. 1, фронт реакции выйдет из реактора. То есть промежуточный режим сменится режимом продува. В течение второй четверти периода смена тепловых режимов будет происходить в обратном порядке, но переход из режима продува в промежуточный произойдет уже не в точке D , а в точке C , лежащей на кривой 2 рис. 1 и являющейся границей между областью неединственности II и областью существования единственного промежуточного режима IV. Отрицательной полуволне возмущений соответствует протекание реакции в режиме горения (отрезок BA , область III). Аналогичным образом можно проследить чередование тепловых режимов для любой пары значений параметров Pe , Da при выбранной амплитуде квазистационарных периодических возмущений.

Для того чтобы выяснить, при каких частотах возмущений процессы внутри реактора успевают подстроиться к изменению скорости потока реагентов, а при каких эти возмущения как бы не проникают в реактор, были проведены численные исследования математической модели (1)–(5).

На рис. 3, *a* представлены результаты численного исследования амплитуды перемещений максимума функции источника тепловыделения (A_ξ) в зависимости от частоты возмущений, а на рис. 3, *б* показано изменение координаты максимума источника (ξ_m) во времени при различных частотах изменения скорости течения реагентов в реакторе (в данном случае $\psi(\tau) \equiv 1$). Из рис. 3 следует, что при низких частотах возмущений происходит чередование тепловых режимов в полном соответствии с вышеприведенным качественным анализом; зона интенсивной химической реакции проходит весь реактор в прямом и обратном направлениях, периодически выходя из реактора. По мере увеличения частоты пульсаций скорости реагентов амплитуда перемещений зоны реакции уменьшается, и при $\omega_1 \geq 10$ колебания скорости потока реагентов практически не оказывают влияния на местоположение этой зоны (рис. 3, *a*, участок за точкой D).

Интервал частот ω_1 , которому соответствует квазистационарный режим возмущений, существенно зависит от местоположения и длины траектории состояний или, что то же самое, от невозмущенных (стационарных)

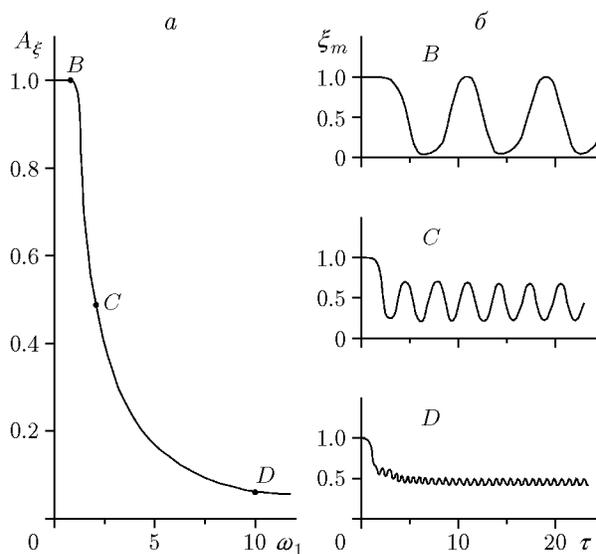


Рис. 3. Амплитуда колебаний максимума функции источника тепловыделения A_ξ в зависимости от частоты возмущений ω_1 (*a*, соответствует условиям траектории состояний $ABCDE$ на рис. 1). Изменение координаты фронта реакции ξ_m во времени при $\omega_1 = 0.8, 2.0, 10$ (*б*, значения ω_1 соответствуют точкам B, C, D):

$$\gamma = 0.07, \beta = 0.05, n = 1, Le = 1$$

значений параметров Pe , Da и амплитуды накладываемых возмущений. Это объясняется тем, что каждый тепловой режим (продува, горения, промежуточный, индукционный) имеет свое характерное время установления (см. рис. 2). Поэтому если траектория состояний проходит через несколько областей плоскости Pe – Da , то период возмущений должен превышать время установления самого медленного из них. Другими словами, для того чтобы при заданной траектории состояний оценить частоту возмущений, отвечающих квазистационарному режиму управления, необходимо предварительно вычислить период индукции и время сгорания вещества в реакторе: $L/(|u_b - u_f|)$, где u_b — скорость распространения зоны интенсивной химической реакции (скорость горения). Наибольшее из этих времен должно совпадать с полупериодом квазистационарного режима управления.

Результаты численного исследования математической модели показывают (см. рис. 3), что возмущения, накладываемые на скорость потока реагентов при достаточно высоких частотах, не проникают в реактор, что соответ-

ствует, согласно [8], скользящему (slide) режиму периодического управления.

Как было показано в [19], в адиабатическом реакторе вытеснения конечной длины критическое условие самовоспламенения, т. е. условие перехода экзотермической реакции из низкотемпературного (кинетического) режима в высокотемпературный (диффузионный), вытекает из равенства времени пребывания вещества в реакторе (τ_r) и адиабатического периода индукции теплового взрыва (τ_i). При этом величина предвзрывного реакционного разогрева, достигаемого на выходе из реактора, мала ($\theta_{\max} \approx 1$).

Простые физические соображения подсказывают, что если производить периодические возмущения скорости потока реагентов, то можно повысить величину предвзрывного разогрева и тем самым увеличить производительность процессов, для которых переход в высокотемпературный (диффузионный) режим крайне нежелателен по тем или иным причинам, например из-за образования побочных токсичных или взрывоопасных продуктов, уменьшения выхода целевого продукта и т. п.

Поясним вышесказанное на конкретном примере. Для этого на диаграмме $Pe-Da$ (см. рис. 1) выберем точку L с координатами $Pe = 20$, $Da = 0.06$. Напомним, что эта точка соответствует области существования неединственности стационарных тепловых режимов. Причем высокотемпературный режим (в данном случае это режим горения) может быть реализован только путем искусственного инициирования реакции в начальный момент времени ($\tau_i > \tau_r$, но $u_b > u_f$).

Будем накладывать гармонические возмущения на скорость подачи реагентов в реактор. При этом амплитуду накладываемых возмущений зададим равной $A_1 = 0.3$. При квазистационарном режиме управления первоначально выбранная точка L будет описывать кривую KLM , часть которой принадлежит области III. Напомним, что этой области соответствует единственный стационарный режим протекания реакции (режим горения), который устанавливается через стадию самовоспламенения ($\tau_i < \tau_r$, но $u_b > u_f$). Следовательно, при синусоидальном квазистационарном изменении скорости подачи реагентов в течение второго полупериода накладываемых возмущений произойдет самовоспламенение, после чего в реакторе установится колебательный режим горе-

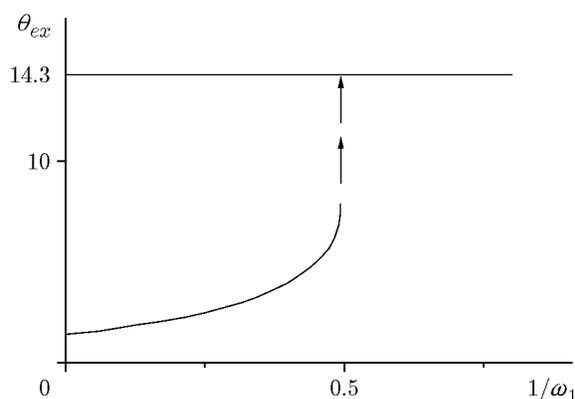


Рис. 4. Максимальная температура на выходе из реактора в зависимости от частоты возмущений ($\gamma = 0.07$, $\beta = 0.05$, $n = 1$, $Le = 1$, $A_2 = 0.3$)

ния с периодом колебаний фронта реакции, соответствующим периоду возмущений.

В другом предельном случае, когда частота пульсаций скорости потока настолько велика, что процессы в реакторе не успевают отреагировать на изменение скорости (скользящий режим управления), будут иметь место (так же, как и при отсутствии возмущений) неединственность стационарных состояний и малые предвзрывные разогревы (рис. 4). Из результатов, представленных на рис. 4, видно, что с уменьшением частоты возмущений скорости потока время пребывания системы в области III (соответствующее отрицательной половине возмущений) оказывается недостаточным для того, чтобы произошло самовоспламенение, но поскольку в эти отрезки времени выполняется условие $\tau_i < \tau_r$, то температура в конце реактора, соответствующая режиму продува, может достигать значений, существенно превышающих характерную величину предвзрывного разогрева (RT_0/E) [20].

Для того чтобы проанализировать динамику перестройки тепловых режимов при квазистационарном гармоническом изменении температуры реагентов во впускной трубе ($\psi(\tau) = A_2 \sin(\omega_2 \tau)$, $\varphi(\tau) \equiv 1$), выберем на плоскости $Pe-Da$ (рис. 5) некоторую точку, например точку O , и зададим амплитуду возмущений входной температуры $A_2 = 0.03$. Траекторией состояния в этом случае будет прямая MON , параллельная оси Da , что также следует из структуры параметров Pe и Da .

В рассматриваемом случае параметриче-

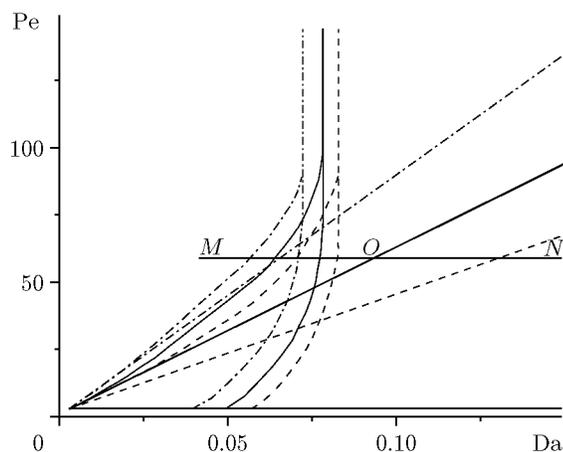


Рис. 5. Трансформация областей существования различных тепловых режимов при квазистационарных гармонических изменениях температуры реагентов на входе в реактор ($\gamma = 0.07$, $\beta = 0.05$, $n = 1$, $Le = 1$, $A_2 = 0.03$)

ские соотношения, описывающие границы областей с различными тепловыми режимами, представляют собой зависимости вида $Pe = f(Da, \gamma, \beta, n, Le, \dots)$ [19], т. е. являются функциями начальной (входной) температуры. Следовательно, изменение температуры на входе в реактор должно отразиться на положении границ. А именно, увеличение входной температуры приведет к перемещению точки, характеризующей состояние процесса вправо вдоль траектории состояний. Также вправо смещаются и границы областей (см. рис. 5). В рассматриваемом случае максимуму волны гармонических возмущений входной температуры реагента соответствуют точка N на траектории состояний и положение границ областей существования различных тепловых режимов, указанное штриховыми линиями. Минимальному значению волны возмущения отвечают точка M и границы областей, отмеченные штрихпунктирной линией. Что касается порядка трансформации тепловых режимов при квазистационарном изменении входной температуры, то этот процесс можно априори рассмотреть, используя аналитические выражения для границ областей существования различных тепловых режимов [19].

Таким образом, с позиций теории горения исследовано влияние гармонических возмущений скорости потока и входной температуры на условия смены тепловых режимов реактора. Последовательность смены тепловых режи-

мов зависит от амплитуды изменения скорости потока реагентов и начальных (невозмущенных) значений параметров Pe , Da . Увеличение частоты пульсаций приводит к уменьшению амплитуды перемещений зоны интенсивной химической реакции; при достаточно высоких значениях частоты смена тепловых режимов не успевает произойти. Частота пульсаций скорости потока, при которой возможна смена тепловых режимов, определяется по наиболее длительному времени установления этих режимов. Определенные промежуточные значения частоты пульсаций позволяют увеличить максимальную температуру в реакторе по сравнению с низкотемпературным режимом в области, соответствующей выполнению условий, когда время пребывания вещества в реакторе больше периода индукции, но при этом времени полупериода возмущений недостаточно для перехода в высокотемпературный режим.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Иванов Е. А., Бесков В. С., Слинько М. Г.** Число стационарных решений и устойчивость адиабатического процесса в потоке с продольным смещением // Теор. основы хим. технол. — 1967. — Т. 1, № 4. — С. 488–493.
2. **Hlavacek V., Hofmann H.** Modelling of chemical reactors — XVI. Steady state axial heat and mass transfer in tubular reactors. An analysis of the uniqueness of solutions // Chem. Eng. Sci. — 1970. — V. 25, N 1. — P. 173–185.
3. **Hlavacek V., Hofmann H.** Modelling of chemical reactors — XVII. Steady state axial heat and mass transfer in tubular reactors. Numerical investigation of multiplicity // Chem. Eng. Sci. — 1970. — V. 25, N 1. — P. 187–199.
4. **Кафаров В. В., Софиев А. Э., Трахтенберг А. М.** Стабилизация неустойчивых режимов в нелинейных химико-технологических системах с помощью параметрических колебаний // Докл. АН СССР. — 1983. — Т. 268, № 1. — С. 137–142.
5. **Horn F. J. M.** Periodic countercurrent processes // Ind. Eng. Chem., Proc. Des. Devel. — 1967. — V. 6, N 1. — P. 30–35.
6. **Гельперин Н. И., Назаров П. С., Фандеев М. А.** Исследование процессов жидкостной экстракции с контролируемыми циклами // Хим. и нефт. машиностроение. — 1971. — № 4. — С. 16–19.
7. **Turnock P. H., Kadlec R. H.** Separation of nitrogen and methane via periodic adsorption // AIChE Journal. — 1971. — V. 17, N 2. — P. 335–342.

8. **Bailey J. E.** Periodic operation of chemical reactors: a review // Chem. Eng. Commun. — 1973. — V. 1, N 3. — P. 111–124.
9. **Briggs J. P., Hudgins R. R., Silveston P. L.** Composition cycling of an SO₂ oxidation reactor // Chem. Eng. Sci. — 1977. — V. 32, N 9. — P. 1087–1092.
10. **Schaedlich K., Hoffmann U., Hofmann H.** Periodical operation of chemical processes and evaluation of conversion improvements // Chem. Eng. Sci. — 1983 — V. 38, N 9. — P. 1375–1384.
11. **Berezowski M.** Bifurcation analysis of the conversion degree in systems based on the cascade of tank reactors // Chem. Eng. Sci. — 2011. — V. 66, N 21. — P. 5219–5223.
12. **Reshetnikov S. I., Ivanov E. A., Kiwi-Minsker L., Renken A.** Performance enhancement by unsteady-state reactor operation: Theoretical analysis for two-sites kinetic model // Chem. Eng. Technol. — 2003. — V. 26, N 7. — P. 751–758.
13. **Reshetnikov S. I., Ivanov E. A., Startsev A. N.** Benzene hydrogenation in the thiophene presence over the sulfide Ni—Mo/Al₂O₃ catalyst under periodic operation: Kinetics and process modelling // Chem. Eng. J. — 2007. — V. 134. — P. 100–105.
14. **Матрос Ю. Ш.** Нестационарные процессы в каталитических реакторах. — Новосибирск: Наука, 1982.
15. **Матрос Ю. Ш.** Каталитические процессы в нестационарных условиях. — Новосибирск: Наука, 1987.
16. **Zhdanov V. P.** Periodic perturbation of kinetics of heterogeneous catalytic reactions // Surf. Sci. Rep. — 2004. — V. 55. — P. 1–48.
17. **Ивлева Т. П., Шкадинский К. Г.** Алгоритм построения неравномерной адаптирующей к решению расчетной сетки // Информ. бюл. Госфонда алгоритмов и программ СССР. — 1979. — № 1. — С. 18–19.
18. **Merzhanov A. G., Abramov V. G.** Thermal explosion of explosives and propellants. A review // Propell. Explos. — 1981. — V. 6. — P. 130–148.
19. **Бутаков А. А., Максимов Э. И., Шкадинский К. Г.** К теории химических реакторов вытеснения // Физика горения и взрыва. — 1978. — Т. 14, № 1. — С. 62–69.
20. **Франк-Каменецкий Д. А.** Диффузия и теплопередача в химической кинетике. — М.: Наука, 1987.

*Поступила в редакцию 20/X 2015 г.,
в окончательном варианте — 10/III 2016 г.*
