

УДК 532.5+541.124:503.5

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ НЕУСТОЙЧИВЫХ РЕЖИМОВ ОКИСЛЕНИЯ ЭТАНОЛА В АЦЕТАЛЬДЕГИД НА ОКИСНО-МЕДНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ В ПРОТОЧНОМ ХИМИЧЕСКОМ РЕАКТОРЕ

БУЧИН В. А., ЛЮБИМОВ Г. А., ТРИФОНОВ В. Д.

На экспериментальной установке с помощью системы управления с обратной связью застabilизированы неустойчивые режимы работы химического реактора. Доказано, что концентрационные пределы области множественности стационарных состояний реактора, вообще говоря, не совпадают с концентрационными пределами, которые могут быть получены без использования стабилизирующих систем.

В настоящее время в химической промышленности используются только устойчивые режимы работы химических реакторов. Однако, как показано в цикле теоретических и экспериментальных исследований [1-4], появившихся за последнее время, во многих случаях наряду с устойчивыми режимами в химических реакторах могут осуществляться и неустойчивые режимы их работы. Эти режимы представляют интерес прежде всего потому, что во многих случаях позволяют вести химический процесс в наиболее благоприятных температурных условиях, при которых можно ожидать значительного увеличения выхода полезных промежуточных продуктов [1-5]. Так, при окислении углеводородов типична ситуация, при которой химический реактор при одних и тех же внешних параметрах может работать в двух устойчивых стационарных режимах — высокотемпературном с большими разогревами (высокие скорости химических реакций, реакции успевают пройти до продуктов глубокого окисления — углекислого газа и воды) и низкотемпературном с малыми разогревами (малые скорости химических реакций, невелика доля прореагировавших исходных веществ). В области множественности стационарных состояний химического реактора наряду с устойчивыми возможны и неустойчивые режимы его работы [6]. При этом разогревы и скорости химических реакций в этих режимах не столь велики, как в высокотемпературных, но и не столь малы, как в низкотемпературных устойчивых стационарных режимах. Последнее создает условия, с одной стороны, для увеличения доли прореагировавших исходных веществ по сравнению с низкотемпературными режимами, но, с другой стороны, препятствующие продвижению реакции до продуктов глубокого окисления. Эти соображения позволяют ожидать увеличения выхода полезных промежуточных продуктов при работе реактора в неустойчивых режимах по сравнению с его работой в устойчивых режимах.

Осуществление неустойчивых режимов работы химического реактора невозможно без использования стабилизирующих систем управления с обратной связью. Процессы, протекающие в реальном каталитическом реакторе, отличаются исключительной сложностью. Для того чтобы теоретически исследовать возможность стабилизации неустойчивых режимов протекания химической реакции в проточном реакторе, необходимо предложить его математическую модель. Наиболее полной моделью на сегодняшний день является совместная система уравнений гидромеханики и химической кинетики, предложенная в [7]. Существенной особенностью процессов, протекающих в химических реакторах, является неполнота сведений о кинетике протекающих реакций, что не позволяет полностью рассчитать эти процессы на ЭВМ с использованием системы уравнений, предложенной в [7]. Вместе с тем это не препятствует определению класса стабилизирующих систем, пригодных для подавления неустойчивости протекания химической реакции в проточном реакторе. В работах [1, 2] поставлена и решена математическая задача построения регуляторов, стабилизирующих неустойчивые режимы работы химического реактора, с учетом распределения параметров процесса по его длине. Теоретически показано, что неустойчивость можно стабилизировать нестационарным изменением концентрации на входе в реактор. Величина нестационарной составляющей концентрации реагента на входе в реактор вырабатывается системой обратной связи по показаниям одного или нескольких датчиков температуры, расположенных по

длине реактора. Показано, что регуляторы этого класса пригодны для стабилизации неустойчивости протекающей реакции независимо от сложности кинетики, хотя последняя может определять сложность необходимого для стабилизации регулятора. Отсутствие достоверных сведений о кинетике химических реакций, протекающих в каждом конкретном реакторе, не позволяет рассчитывать параметры реактора до опыта, поэтому большое значение приобретает разработка алгоритма определения параметров искомого регулятора и их сложности в численном эксперименте на математических моделях [4] или в физическом эксперименте на модельных химических реакторах, что впоследствии может быть использовано при создании регуляторов, способных стабилизировать неустойчивые режимы в реальных промышленных реакторах.

К настоящему времени существует единственная экспериментальная работа [3], посвященная этому вопросу. В ней застabilизированы неустойчивые режимы работы проточного химического реактора, в котором изучалась реакция окисления изобутана кислородом на катализаторе (хромит меди). Однако изучение их полезности с точки зрения увеличения выхода промежуточных продуктов оказалось невозможным, так как выбранный катализатор был катализатором глубокого окисления.

1. В настоящей работе рассмотрена реакция окисления этанола (C_2H_5OH) воздухом на неподвижном окисно-медном катализаторе (катализатор мягкого окисления [8]) в проточном химическом реакторе. С помощью регуляторов, предложенных в работах [1-4], застabilизированы неустойчивые стационарные режимы и изучены их свойства. Реакция окисления этанола в ацетальдегид (CH_3CHO) — продукт его неполного окисления — является одной из основных реакций органического синтеза [9].

Химический реактор представляет собой запаянную кварцевую трубу диаметром 50 и высотой 200 мм, в нижнюю и верхнюю часть которой впаяны трубки для ввода исходных компонентов и вывода конечных продуктов реакции. В качестве катализатора в исследуемой реакции окисления этанола используется окись меди, нанесенная на частицы корунда размером ~ 3 мм. Высота слоя засыпки катализатора 80 мм. Для выравнивания профиля поступающего в реактор потока реагентов нижняя часть реактора заполнена стеклянными частицами размером $\sim 2-3$ мм. Высота слоя засыпки 10 мм.

В конструкции реактора предусмотрена возможность измерения температур в различных его точках. Для этого по вертикальной оси реактора около его оси симметрии впаяны три тонкие кварцевые трубки, внутри которых помещены термомпары. Первая термомпара закреплена на входе в реактор и предназначена для измерения и контроля температуры поступающего в реактор потока реагентов. Специальный блок регулирования входной температуры управляет процессом подогрева исходной смеси. Нагревательный элемент представляет собой нихромовую ленту, намотанную на кварцевую трубку, проходя через которую, воздух может нагреваться вплоть до температуры 500 С. Перед входом в реактор в нагретый воздух непрерывно впрыскивается этанол, превращающийся в пар. Две другие подвижные термомпары служат для измерения температуры по длине реактора, т. е. для получения температурных профилей реакции. В том случае, когда одна из термомпар фиксирована в какой-либо точке на оси реактора, она позволяет измерять текущее значение температуры в этой точке.

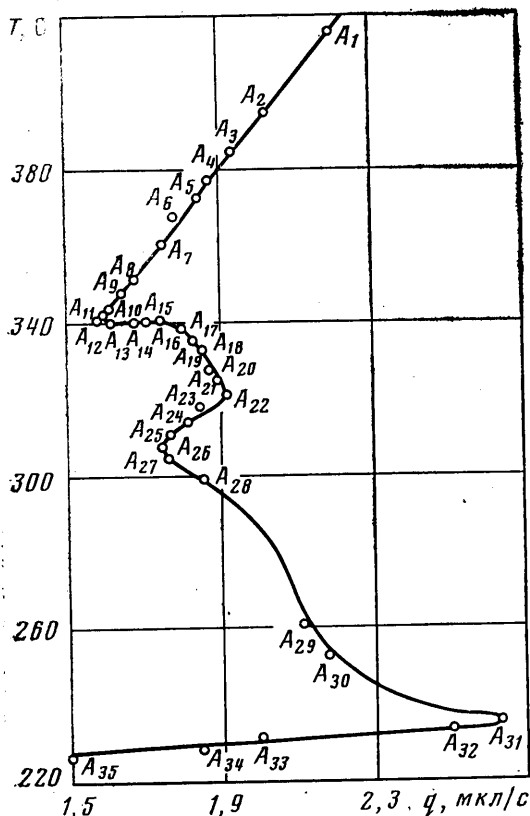
Измерение расхода этанола и воздуха производится специальными датчиками расхода, выполненными на базе индуктивных датчиков перепада давления ДМИ. Специальные электромагнитные регуляторы управляют расходом реагентов или поддерживают постоянными их заданные значения.

В качестве измеряемого параметра системы управления выбрана температура.

Управление протекающей реакцией осуществляется блоком управления, который формирует определенный закон регулирования входной концентрации этанола (или воздуха) по показаниям датчика температуры.

В данной работе в качестве управляющего параметра выбран расход этанола q , который изменялся в пределах $q=0\div 5$ мкл/с (в жидкой фазе). Расход воздуха Q во всех экспериментах был фиксирован и равнялся 0,0904 л/с (при $T=20$ С). Температура смеси реагентов, поступающей в реактор, равнялась 220 С.

На предварительном этапе исследования при выключенной системе управления изучали устойчивые стационарные режимы работы химического



Фиг. 1

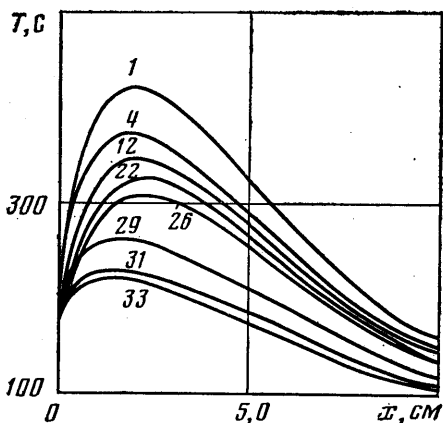
реактора. При этом были обнаружены как низко-, так и высокотемпературные устойчивые стационарные режимы. Был выявлен гистерезис по входному расходу этанола, изображенный на фиг. 1 для сечения реактора $x=2$ см. Значение $x=0$ соответствует границе раздела катализатора и стеклянной засыпки. Были определены критические значения расходов этанола, соответствующие «воспламенению», $q_5=2,63$ мкл/с, и «погасанию», $q_1=1,89$ мкл/с. Верхняя ветвь гистерезисной кривой на фиг. 1 с $T \geq 378$ С и нижняя ветвь этой кривой с $T \leq 235$ С соответствуют устойчивым стационарным режимам. Были получены профили температуры по длине реактора для разных устойчивых режимов, которые свидетельствуют о распределенности параметров реакции по его длине. На фиг. 2 показаны стационарные профили температуры для разных стационарных режимов. Номер кривой на фиг. 2 соответствует индексу m точки A_m на фиг. 1. Режимы с номерами $m=1-3, 31-35$ устойчивы. На фиг. 1 видно, что для значений входного расхода этанола, лежащих между q_1 и q_5 , возможны по крайней мере два режима протекания химической реакции. В ряде работ при изучении модельных уравнений показано, что в области неединственности стационарных состояний наряду с устойчивыми режимами возможны и неустойчивые режимы (см., например, [6]). Можно было ожидать, что и для реальных химических процессов, таких, например, как рассматриваемый в настоящей работе, вывод о возможности существования неустойчивых стационарных режимов работы химического реактора в области множественности его состояний остается справедливым.

Основной этап эксперимента был посвящен фактическому обнаружению этих неустойчивых режимов. Их осуществление возможно лишь посредством их стабилизации. В настоящей работе использовался простейший регулятор из класса регуляторов, предложенных в работах [1-4], который связывал расход этанола q на входе в реактор с температурой T в контролируемой точке внутри реактора зависимостью

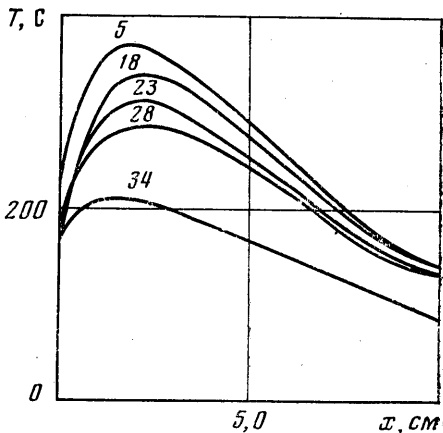
$$q=q_0-kT. \quad (1.1)$$

Здесь q_0, k — константы, $T_c = T(t, x_c, 0, 0)$ — текущее значение температуры в контролируемой точке $x = x_c, y = 0, z = 0$. Во всех экспериментах $x_c = 2$ см.

Изменяя параметр q_0 и значения коэффициента усиления k , можно было получать различные неустойчивые режимы. Эти режимы получались последовательно, переходом от режимов с большей температурой T_c в контролируемой точке $x = x_c$ к режимам с меньшей температурой в той же точке, причем разница этих температур каждый раз была сравнительно невелика и имела порядок $\sim 2-10$ С. В качестве начального стационар-



Фиг. 2



Фиг. 3

ного режима в этом процессе последовательных переходов был выбран устойчивый стационарный режим, соответствующий точке A_1 на фиг. 1. В отличие от результатов работы [3] коэффициент усиления k не был постоянным и менялся от режима к режиму. Так, для режимов, соответствующих участкам $A_2-A_{11}, A_{14}-A_{26}, k=0,2$ мкл/град·с для режимов $A_{12}-A_{13}, A_{27}-A_{30}, k=0,4$ мкл/град·с для устойчивых режимов A_1 и $A_{31}-A_{35}, k=0$.

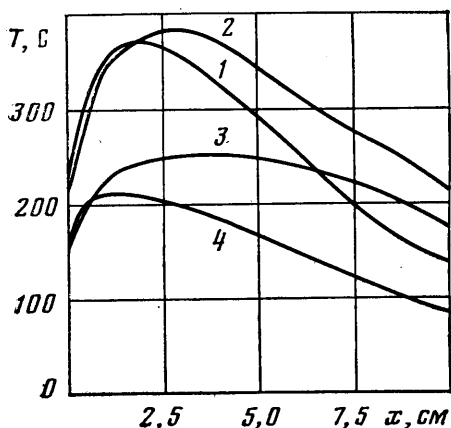
В результате последовательной стабилизации неустойчивых режимов была получена гистерезисная зависимость температура — расход этанола на входе в реактор. На фиг. 1 изображена эта зависимость для температуры T_c стационарных режимов в контролируемой точке $x = x_c$ от входного расхода этанола q . Как видно из приведенной зависимости, в исследуемом реакторе при расходах этанола $q < q_2 = 1,58$ мкл/с существует единственный устойчивый низкотемпературный режим. При $q_2 < q < q_4 = 1,75$ мкл/с существуют три стационарных режима. При $q_4 < q < q_3 = 1,91$ мкл/с — пять стационарных режимов. При $q_3 < q < q_5 = 2,63$ мкл/с — три стационарных режима и при $q > q_5$ — единственный устойчивый высокотемпературный стационарный режим. На фиг. 2 приведены стационарные распределения температуры внутри реактора на его оси для различных режимов, соответствующих различным значениям расхода этанола на входе в реактор. На фиг. 3 приведены распределения температуры для пяти стационарных режимов, соответствующих одному и тому же значению входного расхода этанола $q = 1,85$ мкл/с, $q_4 < q < q_3$. На фиг. 3 видно, что промежуточные стационарные режимы действительно позволяют осуществить значения разогревов внутри реактора, промежуточные между разогревами в низко- и высокотемпературном устойчивых стационарных режимах.

Полученные режимы были исследованы на устойчивость. Промежуточные режимы оказались неустойчивыми. После отключения регулятора они не могли существовать. В них начинались нестационарные переходные процессы, которые приводили к установлению низкотемпературных устойчивых стационарных режимов.

2. В работе [4], посвященной численному исследованию стабилизации неустойчивых режимов работы химического реактора, поведение которого описывается модельной системой уравнений диффузии и теплопроводности с кинетикой первого порядка, было показано, что неустойчивыми могут оказаться и часть режимов на верхней ветви гистерезисной кривой, изображенной на фиг. 1. Поэтому, а также преследуя цель ускорить переходные процессы, режимы, соответствующие участку A_2-A_{12} , получали с помощью регулятора. При исследовании этих режимов оказалось, что часть из них действительно неустойчива. Режимы, соответствующие участку A_4-A_{12} ($q_2 < q < q_1$), не могли существовать при отключенном регуляторе. В них при стационарных значениях внешних параметров самопроизвольно возникали колебания параметров реакции с амплитудой, возрастающей во времени. После нескольких колебаний в реакторе устанавливался устойчивый стационарный низкотемпературный режим. На фиг. 4 показано несколько промежуточных профилей температуры в реакторе после отключения регулятора для режима A_5 ($q=1,85$ мкл/с). Индексом 1 отмечен режим A_5 , индексом 4 — предельный низкотемпературный режим A_{34} ($q=1,85$ мкл/с), который устанавливался в результате переходного процесса. Время перехода равнялось 2 ч, кривые 1—4 наблюдались при $t=0; 0,5; 1; 2$ ч соответственно.

Таким образом, экспериментально подтвержден результат, полученный численно в работе [4]: истинные концентрационные пределы множественности стационарных состояний химического реактора, вообще говоря, невозможно определить без использования стабилизирующих систем, подобных, например, описанным выше.

В литературе (см., например, [10]) есть указания на то, что при приближении к концентрационным пределам протекание химических реакций становится труднопроизводимым, возможно возникновение колебаний и срыва (погасания) реакции, что затрудняет определение значений этих пределов. Последние явления объяснялись действием факторов различной природы [10]. В экспериментах, составляющих содержание настоящей работы, показано, что уже с использованием простейших регуляторов типа (1.1) возможно добиться устойчивого воспроизведения всех стационарных режимов (в том числе и тех, что отвечают верхней части гистерезисной кривой A_1-A_{12} на фиг. 1 вплоть до истинной точки бифуркации A_{12}), однако для воспроизводимости необходимо с высокой степенью точности поддерживать заданные значения внешних параметров,



Фиг. 4

таких, например, как температура реагентов на входе в реактор, температура окружающего воздуха и т. д. От значений этих параметров сильно зависит вид гистерезисной кривой в окрестности левой точки бифуркации ($q=q_2$ на фиг. 1). Так, в окрестности $T_{bx}=220$ C изменение входной температуры реагентов T_{bx} на 1° приводит к изменению величины q_2 на 0,2 мкл/с, т. е. q_2 изменяется на 12,5%. С увеличением T_{bx} величина q_2 уменьшается.

Отметим, что в окрестности тех значений параметров, которые соответствуют границе между устойчивыми и неустойчивыми режимами, время выхода на устойчивые режимы становится аномально большим

(для граничного режима оно равно бесконечности), поэтому в работе при реализации этих режимов (A_2-A_3 на фиг. 1) был также использован регулятор (1.1). Изменяя динамические свойства реактора, он позволял

существенно ускорить протекающие в нем нестационарные переходные процессы.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что значения концентрационных и других типов пределов, полученные прежде без использования регуляторов для химических реакторов, распространения пламен [10] и т. д., не всегда могут совпадать с истинными значениями для этих величин. В каждом отдельном случае необходимо дополнительное исследование этого вопроса в соответствии с методикой, предложенной в данной работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бучин В. А. Стабилизация неустойчивого режима работы химического реактора как объекта с распределенными параметрами с помощью сосредоточенных систем управления.— Изв. АН СССР. МЖГ, 1977, № 6, с. 4–16.
2. Бучин В. А. Стабилизация неустойчивого режима работы химического реактора с рециклом как объекта с распределенными параметрами посредством сосредоточенных систем управления.— Изв. АН СССР. МЖГ, 1981, № 3, с. 11–24.
3. Бутаков А. А., Бучин В. А., Любимов Г. А., Мержанов А. Г., Трифонов В. Д. Экспериментальная реализация неустойчивых стационарных режимов работы проточного химического реактора системой управления с обратной связью.— Докл. АН СССР, 1981, т. 259, № 4, с. 910–914.
4. Бучин В. А., Ларин О. Б. Стабилизация неустойчивых режимов работы химического реактора вытеснения.— Докл. АН СССР, 1983, т. 271, № 6, с. 1440–1443.
5. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967, 491 с.
6. Иванов Е. А., Бесков В. С., Слинко М. Г. Число стационарных решений и устойчивость адиабатического процесса в потоке с продольным смешением.— Теор. основы хим. технологии, 1967, т. 1, № 4, с. 488–493.
7. Седов Л. И. Об общем виде уравнений кинетики химических реакций в газах.— Докл. АН СССР, 1948, т. 60, № 1, с. 73–76.
8. Каталитические свойства веществ. Т. 2. кн. 2. Киев: Наук. думка, 1975. 717 с.
9. Краткая химическая энциклопедия. Т. 1. М.: Советская энциклопедия, 1961. 1262 с.
10. Lewis B., Elbe G. von. Combustion, flames and explosions of gases. New York — London: Acad. press, 1961. 731 p. (Рус. перев.: Льюис Б., Эльбе Г. Горение, пламя и взрывы в газах. М.: Мир, 1968. 592 с).

Москва

Поступила в редакцию
21.VII.1983