

УДК 532.51.013.4:541.124

ИЗУЧЕНИЕ УСТОЙЧИВЫХ И НЕУСТОЙЧИВЫХ РЕЖИМОВ РАБОТЫ ХИМИЧЕСКОГО РЕАКТОРА

БУЧИН В. А., ЛАРИН О. Б.

Рассмотрена задача о стабилизации неустойчивых режимов работы проточного химического реактора. Показано, что при одних и тех же значениях внешних параметров может существовать до пяти стационарных режимов, причем без использования стабилизирующих систем невозможна реализация не только неустойчивых, но и некоторых устойчивых режимов.

В настоящее время в химической промышленности используются только устойчивые режимы работы химических реакторов. Однако, как показано в цикле теоретических и экспериментальных исследований [1–5], во многих случаях наряду с устойчивыми режимами в химических реакторах возможны и неустойчивые режимы их работы. Последние представляют интерес прежде всего потому, что позволяют вести химический процесс в наиболее благоприятных температурных условиях, обеспечивающих существенное увеличение выхода полезных промежуточных продуктов [5]. Вместе с тем реализация неустойчивых режимов расширяет множество возможных стационарных режимов работы химического реактора, наиболее полно раскрывая присущие ему возможности. Реализация неустойчивых режимов невозможна без использования стабилизирующих систем с обратной связью. Разработка алгоритмов выхода на различные неустойчивые режимы с использованием стабилизирующих систем возможна как в физическом [5], так и в численном эксперименте [4].

Постановка задачи о стабилизации неустойчивых режимов протекания химической реакции в реакторе вытеснения должна учитывать неоднородную структуру потока. Однако в ряде случаев оправдан одномерный подход, в котором температура и концентрации веществ усреднены по сечению и введены эффективные коэффициенты продольного переноса и коэффициент теплообмена через боковую поверхность реактора.

Будем считать химический реактор трубой длины l с круглым поперечным сечением радиуса r . Предположим, что скорость u , плотность реагирующей смеси ρ , а также коэффициенты теплопроводности κ , диффузии D и теплоемкости смеси c_p постоянны внутри реактора. Обозначим коэффициент теплоотдачи от внешней поверхности реактора к омывающему ее теплоносителю через α , а температуру последнего — через T_w . Считаем, что в реакторе протекает экзотермическая реакция первого порядка. Тогда нестационарное течение в одномерном приближении может быть описано системой двух дифференциальных уравнений вида [4, 6]

$$\begin{aligned} \rho c_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + u \frac{\partial T}{\partial x} \right) &= \kappa \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + Q k_0 c \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) - \frac{2\alpha}{r} (T - T_w) \\ \frac{\partial c}{\partial t} + u \frac{\partial c}{\partial x} &= D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - k_0 c \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь t — время, x — пространственная координата, T — температура смеси, c — концентрация реагента, Q — тепловой эффект реакции, k_0 — предэкспоненциальный множитель, E — энергия активации, R — универсальная газовая постоянная.

Уравнения для распределений температуры $T_0 = T_0(x)$ и концентрации $C_0 = C_0(x)$, соответствующих стационарному режиму работы хими-

ческого реактора, получаются из системы (1), если отбросить в ней производные по времени.

При стационарном протекании реакции граничные условия на входе и выходе из реактора таковы (см., например, [7])

$$\begin{aligned} \rho u c_p T_0 - \kappa \frac{\partial T_0}{\partial x} &= \rho u c_p T^\circ, \quad u c_0 - D \frac{\partial c_0}{\partial x} = u c^\circ, \quad x=0 \\ \frac{\partial T_0}{\partial x} &= 0, \quad \frac{\partial c_0}{\partial x} = 0, \quad x=l \end{aligned} \quad (2)$$

где T° и c° — температура входного потока и концентрация в нем реагента. В дальнейшем ограничимся рассмотрением случая, для которого входная температура T° и температура теплоносителя T_w равны.

Предположим, что теплопроводностью и диффузией вне реактора можно пренебречь. Аналогично [8] можно показать, что условия (2) выполнены и для нестационарных величин $T=T(t, x)$ и $c=c(t, x)$.

Введем безразмерные переменные

$$\begin{aligned} t' &= \frac{tl}{u}, \quad x' = \frac{x}{l}, \quad \theta = \frac{E(T-T_w)}{RT_w^2}, \quad k' = \frac{lw_0}{u} \\ Q' &= \frac{EQ}{RT_w^2 \rho c_p}, \quad \alpha' = 2\alpha \frac{RT_w^2}{Qw_0 r E}, \quad w_0 = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT_w}\right) \\ \text{Pe} &= \frac{\rho c_p u l}{\kappa}, \quad \text{Le} = \frac{\rho c_p D}{\kappa}, \quad \beta = \frac{RT_w}{E} \end{aligned}$$

В дальнейшем знак штрих у безразмерных величин опускаем. Нестационарные уравнения, описывающие изменение внутри реактора температуры θ и концентрации c , принимают вид

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} + \frac{\partial \theta}{\partial x} = \frac{1}{\text{Pe}} \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} + Qk_0 c \exp\left(\frac{\theta}{1+\beta\theta}\right) - \alpha\theta \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial c}{\partial x} &= \frac{\text{Le}}{\text{Pe}} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - k_0 c \exp\left(\frac{\theta}{1+\beta\theta}\right) \\ -\frac{1}{\text{Pe}} \frac{\partial \theta}{\partial x} + \theta &= 0, \quad -\frac{\text{Le}}{\text{Pe}} \frac{\partial c}{\partial x} + c = c^\circ, \quad x=0 \end{aligned} \quad (4)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial c}{\partial x} = 0, \quad x=1$$

Система уравнений (3) с граничными условиями (4) является традиционной основой для изучения общих закономерностей процессов, протекающих в химических реакторах вытеснения, и ее исследованию посвящена обширная литература (см., например, [4, 7, 9–11]). Из-за сильной нелинейности этой системы ее аналитическое исследование сопряжено с большими трудностями, поэтому эффективное исследование свойств ее решений возможно лишь численными методами.

Задачу обнаружения неустойчивых стационарных режимов следует решать в два этапа. На первом должны быть изучены устойчивые стационарные режимы. В физическом эксперименте набор низкотемпературных режимов работы реактора можно получить путем последовательного увеличения входной концентрации c° , начиная с малых значений. Если реакция обладает достаточным тепловым эффектом, то при превышении некоторого значения c_2° низкотемпературный стационарный режим работы химического реактора становится невозможным и после нестационарного переходного процесса в нем устанавливается высокотемператур-

ный стационарный режим, т. е. происходит воспламенение. Если теперь уменьшать величину c° , то высокотемпературный режим, плавно меняя свои параметры, будет существовать до значения $c^\circ = c_1^\circ$, при котором происходит погасание и вновь устанавливается низкотемпературный стационарный режим. В том случае, когда $c_1^\circ < c_2^\circ$, в области промежуточных значений имеет место гистерезис по входной концентрации. По описанной схеме он может быть обнаружен и численно.

В ряде работ (например, [5, 7, 9]) показано, что в области неединственности стационарных состояний наряду с устойчивыми возможны и неустойчивые режимы. Вторым этапом обнаружения таких режимов состоит в их стабилизации с помощью соответствующей стабилизирующей системы. Теоретически установлено, что неустойчивость можно стабилизировать нестационарным изменением потока концентрации реагента на входе в реактор q [1, 3]. Величина нестационарной составляющей этого потока может быть выработана системой обратной связи по показаниям конечного числа датчиков контролируемого параметра, распределенных по длине реактора. Данный результат справедлив в случае достаточно произвольной кинетики химических реакций. Применительно к системе (3) введение такого регулятора означает замену граничных условий (4) условиями

$$-\frac{1}{\text{Pe}} \frac{\partial \theta}{\partial x} + \theta = 0, \quad -\frac{\text{Le}}{\text{Pe}} \frac{\partial c}{\partial x} + c = q, \quad x=0$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial c}{\partial x} = 0, \quad x=1 \quad (5)$$

В общем случае q является нелинейным функционалом от значений контролируемого параметра, непрерывно измеряемого в нескольких расположенных внутри реактора точках. Как будет видно из дальнейшего, в настоящей задаче стабилизация может быть достигнута при использовании регулятора, описываемого простейшей зависимостью

$$q = q_0 - k\theta. \quad (6)$$

Здесь q_0 и k — константы, $\theta_c = \theta(t, x_c)$ — значение температуры в контролируемой точке с координатой $x = x_c$. Константы q_0 и k должны быть подобраны так, чтобы стабилизируемый стационарный режим при граничных условиях (5), (6) стал устойчивым.

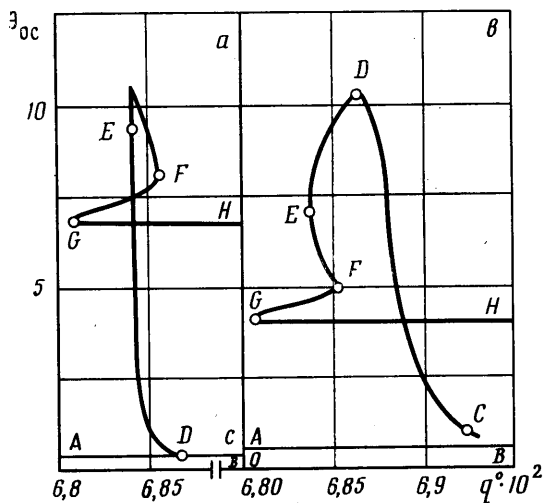
Система дифференциальных уравнений (3) с соответствующими граничными условиями решалась численно методом конечных разностей. Применялась абсолютно устойчивая неявная схема [4], которая имеет второй порядок аппроксимации по шагам сетки Δt и Δx и при этом хорошо «гасит» высокочастотные возмущения. Решение нелинейной алгебраической системы проводилось итерационным методом Ньютона с использованием векторной прогонки. Неравномерная в пространственном направлении сетка имела число интервалов разбиения в слое ~ 100 . Величина текущего шага по времени Δt подбиралась в процессе решения таким образом, чтобы число итераций не было слишком большим.

При численном исследовании входящие в систему параметры имели следующие значения: $\text{Pe} = 25$, $\text{Le} = 0,5$, $\beta = 0,05$, $\alpha = 2$, $Q = 200$, $k_0 = 0,1$.

Сначала при выключенной системе управления были изучены устойчивые стационарные решения. При этом получены как низкотемпературные, так и высокотемпературные профили, выявлен гистерезис по входному расходу реагента. На фиг. 1 приведены гистерезисные зависимости $\theta_{0c} - q^\circ$ — значения функции $\theta_{0c} = \theta_0(x_c, q^\circ)$ (θ_0 — стационарное распределение температуры по длине реактора), зависящей от расхода реагента на входе q° ($q^\circ = c^\circ$) при двух значениях $x_c = 0,36$ (а) и $0,62$ (б) соответственно. Устойчивым низкотемпературным решениям соответствуют ветви AB , а высокотемпературным — GH . Установлено, что воспламенение происходит при $q_2^\circ = 0,0862$, а погасание — при $q_1^\circ = 0,06806$. Для проме-

жutoчных значений возможно несколько стационарных решений системы.

Исследованы нестационарные процессы перехода с одного режима на другой при воспламенении и погасании. Обнаружено, что отношение времени перехода к «пролетному» времени (время, в течение которого индивидуальная частица находится внутри реактора) не превышает трех. При этом считается, что выход на стационарный режим завершен, когда



Фиг. 1

максимальное по длине реактора отличие температуры от температуры в стационарном состоянии становится меньшим величины $\varepsilon = 10^{-5}$.

Основной этап численного эксперимента посвящен фактическому обнаружению неустойчивых решений системы (3), (4). Приведены результаты исследования окрестности левой точки бифуркации, которой на фиг. 1 отвечает точка G , в диапазоне входных расходов $0,0670 \leq q \leq 0,0692$. Для этого использовались граничные условия (5) с зависимостью q от θ_0 в виде (6). В физическом эксперименте такому граничному условию соответствует система управления, состоящая из линейного регулятора и одного датчика, непрерывно измеряющего изменение температуры в точке с координатой $x = x_0$.

Стабилизация неустойчивых стационарных решений проводилась последовательно, начиная с точки G . Оказалось, что для стабилизации режимов на участке $CDEFG$ с помощью регулятора вида (6) кроме изменения параметров q_0 и k необходимо изменение точки, в которую помещается датчик. При этом мера близости двух неустойчивых стационарных режимов, для которых возможен переход при помощи рассматриваемого регулятора с одного режима на другой, невелика. Температуры в контролируемой точке могут различаться на величину $\Delta\theta \approx 0,2$. При значениях $\Delta\theta > 0,2$ стабилизации, как правило, достигнуть не удается. Вместо нее возникают автоколебания или срыв на один из устойчивых режимов. Тем более невозможны выходы на неустойчивые режимы с начальных распределений, значительно отличающихся от конечных. Из фиг. 1 ясно, что вид гистерезисной кривой $ABCDEFGH$ сильно зависит от сечения. Он также отличен от вида типичной гистерезисной кривой, приведенной в [4, 5].

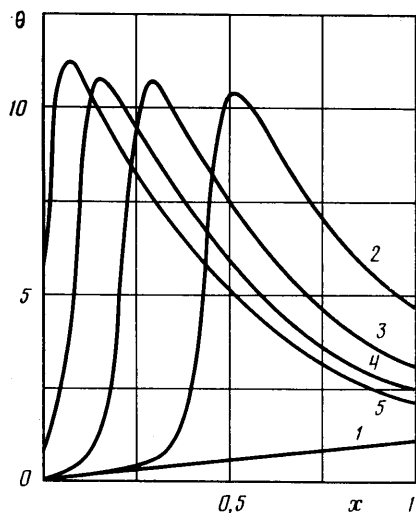
В результате расчетов обнаружены две внутренние точки бифуркации E и F , которым соответствуют значения расхода реагента на входе в реактор $q_3^\circ = 0,06839$ и $q_4^\circ = 0,06853$. Для расходов в диапазоне $q_1^\circ < q^\circ < q_3^\circ$ существуют три стационарных решения системы (3), (4), в диапазоне $q_3^\circ < q^\circ < q_4^\circ$ — пять, в диапазоне $q_4^\circ < q^\circ < 0,0692$ — снова три. Для

значений $q^\circ = q_1^\circ$, $q^\circ = q_3^\circ$, $q^\circ = q_4^\circ$ существует соответственно два, четыре и четыре стационарных решения. Профили температуры θ для значений $q^\circ = 0,06845$ (пять режимов) и $q^\circ = 0,0689$ (три режима) приведены на фиг. 2 и 3.

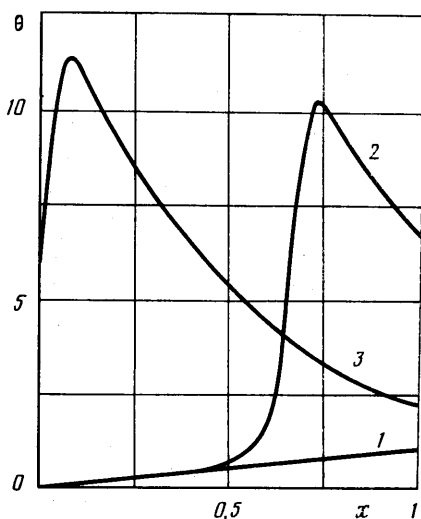
Был исследован вопрос об устойчивости режимов, отвечающих участку $CDEFG$. Все полученные режимы при включенном регуляторе были устойчивы, что проверялось следующим образом.

После удовлетворения условия выхода на стационарный режим поведение решения контролировалось в течение промежутка времени, превышающего время выхода в 100–300 раз. Затем исследовалась устойчивость при выключенном регуляторе, т. е. устойчивость решений системы (3) и граничных условий (4). Оказалось, что участку CDE соответствуют неустойчивые стационарные решения, участку EF — устойчивые решения и, наконец, участку FG — неустойчивые решения.

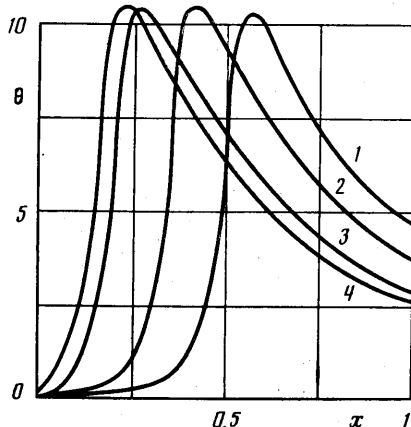
Участкам AB и GH отвечают устойчивые решения, полученные без использования регулятора. В противоположность этому устойчивые стационарные режимы, аналогичные режимам участка EF , не могут быть получены в моделирующем нестационарном пе-



Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4

реходные процессы численном эксперименте без использования регулятора. Таким образом, с помощью метода установления (решения системы (3) с граничными условиями (4)) можно получить только часть устойчивых стационарных режимов.

Фигура 4 иллюстрирует последовательные распределения температуры при нестационарном процессе развития неустойчивости режима с параметрами $q^\circ = 0,06852$, $\theta_{0c} = 9,621$, $x_c = 0,62$ (участок DE) при выключенном регуляторе для следующих моментов времени: $t_1 = 0$, $t_2 = 95,85$, $t_3 = 116,48$, $t_4 = 517,93$ (индекс соответствует номеру кривой). После нестационарного

переходного процесса устанавливается устойчивый стационарный режим с параметрами $q^0=0,06852$, $\theta_{0c}=5,305$, $x_c=0,62$ (участок EF).

В заключение приведем характерные значения коэффициентов усиления k и координат датчика x_c , использованные при стабилизации неустойчивых стационарных режимов на участках CDE и FG .

На участке CD при движении от C к D коэффициент усиления k уменьшается от 0,001 до 0,00057, при этом координата x_c изменяется от 0,63 до 0,43. На участке DE при смещении от D к E значение k меняется от 0,00057 до 0,0016, а x_c — от 0,43 до 0,24. При движении от точки F к точке G параметр k уменьшается от 0,0016 до 0, значение x_c изменяется от 0,06 до 0. Значения k и x_c определяются неоднозначно и для каждого режима возможно их варьирование в некотором интервале.

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. Гупало Ю. П., Новиков В. А., Рязанцев Ю. С. О стабилизации неустойчивого стационарного режима работы реактора вытеснения с интегральным учетом тепловыделения // ПММ. 1977. Т. 41. Вып. 4. С. 678–687.
3. 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.
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. Бучин В. А., Любимов Г. А., Румянцев П. Г., Трифонов В. Д. Сравнительный анализ выхода ацетальдегида при окислении этанола в устойчивых и неустойчивых режимах работы проточного каталитического реактора // Докл. АН СССР. 1984. Т. 277. № 5. С. 1190–1194.
6. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967. 491 с.
7. Гупало Ю. П., Рязанцев Ю. С. О стационарных режимах работы проточного адиабатического химического реактора // ПМТФ. 1967. № 5. С. 37–44.
8. Van Cauwenberghе A. R. Further note on Dankwerts boundary conditions for flow reactors // Chem. Engng Sci. 1966. V. 21. № 2. P. 203–205.
9. Иванов Е. А., Бесков В. С., Слинко М. Г. Число стационарных решений и устойчивость адиабатического процесса в потоке с продольным смешением // Теорет. основы хим. технологии. 1967. Т. 1. № 4. С. 488–493.
10. Aris R. Introduction to the analysis of chemical reactors. New-Jersey: Prentice-Hall, 1965. 337 p.
11. Kubiček M., Hofmann H., Hlaváček V. Modeling of chemical reactors. XXXII. Nonisothermal nonadiabatic tubular reactor. One dimensional model-detailed analysis // Chem. Engng Sci. 1979. V. 34. № 4. P. 593–600.

Москва

Получила в редакцию
1.VI.1987