

УДК 532.5:541.124

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ УСТОЙЧИВЫХ И НЕУСТОЙЧИВЫХ РЕЖИМОВ ОКИСЛЕНИЯ ЭТАНОЛА В АЦЕТАЛЬДЕГИД НА МЕДНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ В ПРОТОЧНОМ ХИМИЧЕСКОМ РЕАКТОРЕ

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

Рассмотрена реакция окисления этанола в ацетальдегид кислородом воздуха на неподвижном медном катализаторе в проточном химическом реакторе.

Показано, что удельную эффективность превращения w этанола в целевой продукт — ацетальдегид можно увеличить, работая в неустойчивых режимах, на 13% по сравнению с проведением реакции в устойчивых режимах. Показано, что работа в неустойчивых режимах позволяет без уменьшения w (по сравнению с самым эффективным устойчивым режимом) увеличить суммарную производительность реактора в 2,89 раза.

В настоящее время в химической технологии используются только устойчивые режимы работы химических реакторов. Однако, как показано в цикле теоретических и экспериментальных исследований [1–7], появившихся в последние годы, во многих случаях наряду с устойчивыми в химических реакторах возможны и неустойчивые режимы их работы. Интерес к задачам, связанным с изучением неустойчивых режимов работы химических реакторов, стимулирован прежде всего возможностью существенного увеличения выхода полезных промежуточных продуктов при работе в этих режимах. В [7] эффективность этих режимов (в смысле увеличения выхода целевого продукта) доказана экспериментально. Показано [7], что такие режимы можно стабилизировать с помощью регуляторов из класса регуляторов, предложенных в [1, 2]. Было подтверждено, что неустойчивые режимы в реакторе существуют наряду с устойчивыми при тех же значениях внешних параметров, при которых возможна множественность стационарных состояний реактора. В [3–7] изучались различные устойчивые и неустойчивые стационарные режимы работы химического реактора в зависимости от величины входного расхода реагента $q = \rho s u$, s — концентрация реагента на входе в реактор, u — скорость подачи реагентов в реактор. В [3–7] переменной величиной была концентрация реагента s на входе в реактор. Скорость подачи реагентов в реактор u была величиной фиксированной.

В настоящей работе рассмотрена другая возможность изменения расхода реагента на входе в реактор. Во всех проводившихся экспериментах фиксированной величиной была концентрация реагента на входе в реактор s , т. е. был фиксирован состав подаваемой в реактор смеси реагентов, а изменяемой от режима к режиму величиной являлась скорость подачи реагентов u . Такая постановка задачи имеет значительный самостоятельный интерес, так как в зависимости от конкретных особенностей конструкции реактора, степени его адиабатизации, теплофизических свойств катализатора, толщины его слоя и т. д. возможно соотношение $u_2 \gg u_1$ (или $q_2 \gg q_1$), причем при $u_1 < u < u_2$ в реакторе возможна множественность режимов его работы и, следовательно, возможны неустойчивые режимы, а при $u < u_1$ или $u > u_2$ в реакторе может существовать единственный низкотемпературный устойчивый режим, работа в котором неэффективна.

Последнее, в частности, означает, что в окрестности максимально возможных расходов $q \approx q_2$ могут существовать неустойчивые режимы работы реактора, в которых его производительность можно резко увеличить за счет значительного увеличения нагрузки на катализатор — величины, имеющей смысл количества реагента, протекающего через поперечное сечение катализатора в единицу времени. Отметим, что одним из результатов работы является экспериментальное доказательство отсутствия устойчивых стационарных режимов работы химического реактора (кроме низкотемпературного) при больших значениях q , причем интервал изменения этих значений $q \in (q'_2, q_2)$ достаточно велик: $q'_2 \approx (q_2 + q_1)/2$.

Как и в предыдущих работах [6–7], в данной работе изучалась реакция окисления этанола (C_2H_5OH) кислородом воздуха на медном катализаторе [8] (катализатор мягкого окисления [8]) в проточном химическом реакторе. Целевым продуктом реак-

ции был ацетальдегид (CH_3CHO). Выбранная реакция является перспективной реакцией органического синтеза и уже используется при получении ацетальдегида в химических промышленных аппаратах [9]. Вместе с тем эта реакция хорошо моделирует общие закономерности, присущие реакциям окисления спиртов и, в частности, реакции окисления метанола (CH_3OH) в формальдегид (CH_2O) — одной из основных реакций органического синтеза [10].

Цель экспериментов — изучение устойчивых и неустойчивых режимов работы химического реактора, включающее стабилизацию неустойчивых режимов с помощью регулятора расхода реагирующей смеси на входе в реактор (а не концентрации реагента, как это было сделано в [6–7]), а также хроматографический анализ продуктов реакции для каждого режима и определение его эффективности.

Эксперименты проводились на установке, подробное описание которой дано в [6–7]. Отличие заключается в том, что некоторые конструктивные изменения были внесены в конструкцию собственно модельного химического реактора. Химический реактор представляет собой запаянную кварцевую трубу с внутренним диаметром 5,2 мм и высотой 100 мм, в верхнюю и нижнюю части которой впаяны трубки для ввода исходных компонентов и отвода конечных продуктов реакции. Измерительным каналом для термопар служит впаянная в реактор трубка с внешним диаметром 2 мм и разделенная пополам кварцевой перегородкой. В качестве катализатора использовались медные опилки размером $\sim 0,5$ мм. Высота слоя катализатора 60 мм. Верхняя и нижняя части реактора заполнены кварцевыми частицами таких же размеров. Высота обоих слоев кварцевой засыпки 20 мм. Подача исходных компонентов — воздуха и этанола в испаритель осуществляется через систему тонких коаксиальных трубок. Датчик температуры поступающей в реактор паровоздушной смеси закреплен на внешней поверхности испарителя на расстоянии 5 мм от корпуса реактора. Запуск реактора производится посредством предварительного его разогрева подогревателем. Для предотвращения процессов конденсации, искажающих результаты хроматографического анализа, отходящие продукты реакции разбавляются в патрубке большим количеством воздуха, поступающим через дополнительную трубку. Отбор проб в хроматограф производится пробоотборником.

Основными компонентами отходящей из реактора парогазовой смеси являются ацетальдегид, вода, углекислый газ и частично непрореагировавший этанол. Целевым продуктом является ацетальдегид. Для количественной оценки эффективности различных режимов работы химического реактора с помощью газожидкостной хроматографии [7] определяли содержание ацетальдегида и этанола в отходящей парогазовой смеси.

В качестве измеряемого параметра системы управления выбрана температура T_c на оси реактора в точке с координатой $x=x_c$, в которую помещена термопара. Значение $x=0$ соответствует границе катализатора и стеклянной засыпки. Значение x_c не было постоянным для различных режимов и менялось, оставаясь в пределах слоя катализатора. Управление протекающей реакцией осуществлялось с помощью регуляторов, предложенных в [1, 2]. Для простейших регуляторов полный расход смеси реагентов Q на входе в реактор был связан с температурой T_c в контролируемой точке внутри реактора зависимостью

$$Q = q_0 + kT_c \quad (1)$$

Здесь q_0 и k — константы. Наряду с регуляторами вида (1) в работе были использованы регуляторы более сложной структуры из класса регуляторов, предложенных в [1, 2]. Они будут описаны ниже.

Во всех экспериментах состав смеси реагентов, подаваемой в реактор, был неизменным: на 1 мл 96%-ного этанола приходился 1 мл воздуха (нормального) или на 0,76 мг спирта 1,21 мг воздуха, в то время как полный расход смеси реагентов $Q = \rho v$ менялся от режима к режиму. Значение плотности смеси реагентов $\rho = \text{const}$ во всех экспериментах, поэтому изменяемой величиной при переходе от одного режима к друго-

му фактически была скорость u подачи реагирующей смеси в реактор. Во всех экспериментах входная температура смеси поддерживалась постоянной и равной $T_{in}=80^\circ\text{C}$.

Основные этапы исследования в этих экспериментах были аналогичны приведенным в [3–7]. Сначала были реализованы устойчивые режимы работы химического реактора. При этом были определены значения входных расходов этанола $q_1' < q < q_2'$, $q_1'=1,71$ и $q_2'=5,40$ мг/с, при которых возможна работа реактора в устойчивых высокотемпературных стационарных режимах (здесь q — расход этанола на входе в реактор, значение q во всех экспериментах пропорционально значению полного расхода Q : $q=0,386Q$; всюду в дальнейшем вместо величины Q используется величина q).

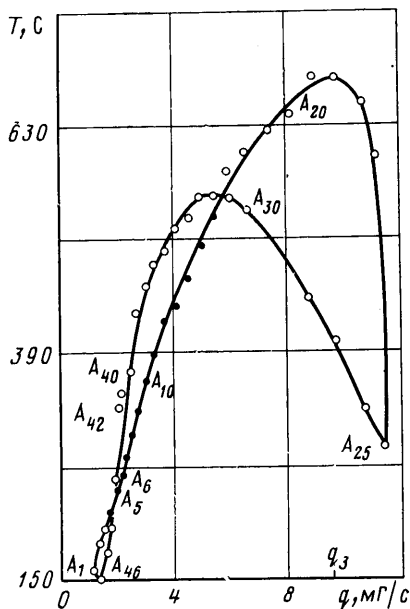
Отметим, что для всех значений $q > 0$ при рассматриваемых значениях входных параметров возможна работа реактора в устойчивом низкотемпературном режиме с очень малыми разогревами, при которых температура внутри реактора $T \approx T_{in} \approx 80^\circ\text{C}$. Эффективность этих режимов в смысле получения целевого продукта невелика, поэтому в дальнейшем они не рассматриваются.

После реализации устойчивых высокотемпературных режимов с использованием методики, описанной в [4–7], были реализованы неустойчивые стационарные режимы работы химического реактора. Так же как и в [4–7], различные неустойчивые режимы получали, варьируя параметр q_0 и значение коэффициента усиления k , которые менялись от режима к режиму. Помимо этого от режима к режиму, вообще говоря, менялось местоположение датчика, т. е. координата x .

На фиг. 1 приведена гистерезисная зависимость $T=T(x, q)$ на оси реактора для значения $x=4$ см. Значение $x=0$ соответствует границе катализатор — кварцевая засыпка на входе в реактор. Здесь $T=T(x, q)$ — стационарное распределение температуры на оси реактора в зависимости от величины q . Эта функция, вообще говоря, как функция q неоднозначна, т. е. каждому значению q из области множественности стационарных состояний реактора соответствуют несколько режимов его работы и, следовательно, распределений температуры внутри реактора. При этом при каждом фиксированном значении x зависимость $T=T(x, q)$ дает гистерезисную зависимость по температуре. Каждой точке на кривой фиг. 1 соответствуют один стационарный режим. При этом точки, отмеченные на фиг. 1 и далее на фиг. 2–4 буквами с одними и теми же индексами, соответствуют одним и тем же режимам. Устойчивые режимы изображены черными кружками, а неустойчивые — белыми.

Следует особо отметить, что в этом исследовании часть режимов была стабилизирована с коэффициентом $k < 0$ в законе регулирования $Q = q_0 + kT_c$ (режимы 1–3, 26–36), в то время как другая часть режимов была стабилизирована со значениями $k > 0$ (режимы 17–25). Последнее отличается от ситуации, имевшей место в предыдущих исследованиях [6–7].

Использованные при стабилизации неустойчивых режимов регуляторы вида (1) обладали свойством грубости, т. е. сохраняли способность



Фиг. 1

подавлять неустойчивость при некотором изменении своих параметров. Однако для части неустойчивых режимов (21–46) допустимый диапазон изменения этих параметров был достаточно мал, что затрудняло использование регуляторов вида (1) для стабилизации. В этом случае были использованы более сложные регуляторы из класса регуляторов, описанных в [1, 2].

Чувствительность реактора при регулировании по концентрации подаваемой исходной смеси реагентов значительно превышает его чувствительность при регулировании по суммарному расходу. Произвольные неустойчивые режимы можно заставить стабилизироваться как регулированием по суммарному расходу, так и комбинированным регулированием с помощью одновременного изменения концентрации и расхода одного из реагентов, например при фиксированном расходе другого реагента. При этом стабилизации неустойчивого режима можно добиться при меньшем коэффициенте усиления, чем при стабилизации по полному расходу.

С целью облегчения процесса стабилизации неустойчивых режимов в рамках поставленной задачи (снятие гистерезисных зависимостей по полному расходу) передаточная функция системы управления была для ряда режимов усложнена по сравнению с (1). Для режимов A_{21} – A_{25} она имела вид

$$q_0 = q_0 + kT_c, \quad q = q_0 + 2kT_c - v, \quad q_a = 1,57q, \\ v_i' + \tau v = \tau kT_c, \quad \tau = 1 \text{ с}, \quad k > 0$$

Здесь q_a , q – расходы соответственно воздуха и спирта на входе в реактор.

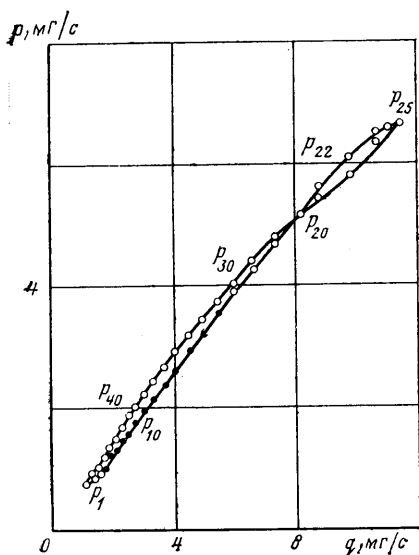
Для режимов A_{26} – A_{46} структура регулятора имела другой вид

$$q_0 = q_0 + 2kT_c - v, \quad q = q_0 + kT_c, \quad q_a = 1,57q, \\ v_i' + \tau v = \tau kT_c, \quad \tau = 1 \text{ с}, \quad k < 0$$

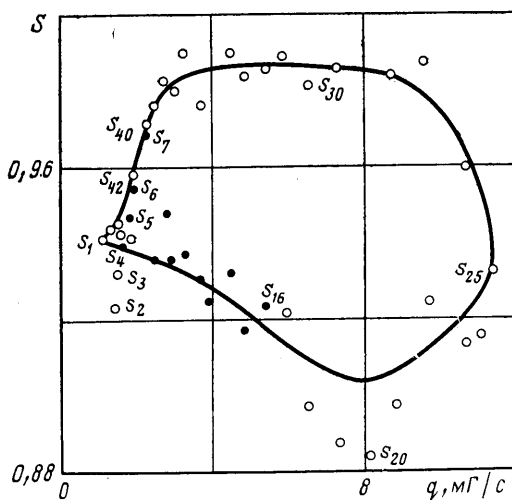
Такие регуляторы также позволяли реализовать неустойчивые режимы с меньшими коэффициентами усиления по сравнению с регуляторами вида (1), что заметно упрощало и ускоряло процесс последовательной стабилизации неустойчивых режимов. После выхода на застabilизированный неустойчивый стационарный режим $q_a = 1,57q$, что соответствовало требуемому соотношению между стационарными значениями входных расходов воздуха и спирта.

В результате стабилизации неустойчивых режимов были определены истинные предельные значения $q_1 = 1,14$ и $q_2 = 11,3$ мГ/с, ограничивающие интервал изменений $q \in (q_1, q_2)$, для которых возможна множественность стационарных состояний реактора. Для каждого значения q вне этого интервала химический реактор может работать лишь в устойчивом низкотемпературном режиме.

Как и в предыдущих исследованиях [4–7], было обнаружено несовпадение истинных и экспериментально наблюдаемых предельных значений $q_1 \neq q_1'$ и $q_2 \neq q_2'$. Последнее связано с колебательной неустойчивостью части высокотемпературных режимов [4, 5, 7], в данном случае режимов 1–3 из окрестности значения q_1 и 17–25 из окрестности значения q_2 . Отметим, что интервал (q_2', q_2) значений q из окрестности точки q_2 , в котором высокотемпературные режимы колебательно-неустойчивы, занимает половину интервала (q_1, q_2) , в котором возможна множественность стационарных состояний реактора. Экспериментально обнаружено, что существует значение $q_3 \in (q_2', q_2)$, такое, что при $q_2' < q < q_3$ развитие колебательной неустойчивости высокотемпературных режимов приводит к незатухающим колебаниям параметров реакции внутри реактора, причем амплитуда этих колебаний растет с увеличением q от q_2' до q_3 . При $q_3 < q < q_2$, а также при $q_1' > q > q_1$ развитие колебательной неустойчивости при отключении регулятора при одновременном сохранении



Фиг. 2



Фиг. 3

всех внешних параметров приводит к погасанию и в реакторе устанавливается устойчивый низкотемпературный режим.

Отметим, что все стационарные режимы, соответствующие ветви, состоящей из точек 26—40—46, были неустойчивы. После отключения регулятора в них возникали нестационарные переходные процессы, в результате которых в реакторе устанавливался устойчивый низкотемпературный режим ($q_1 < q < q_1'$ и $q_3 < q < q_2$) или реактор переходил в режим незатухающих автоколебаний, о которых говорилось выше ($q_2' < q < q_3$).

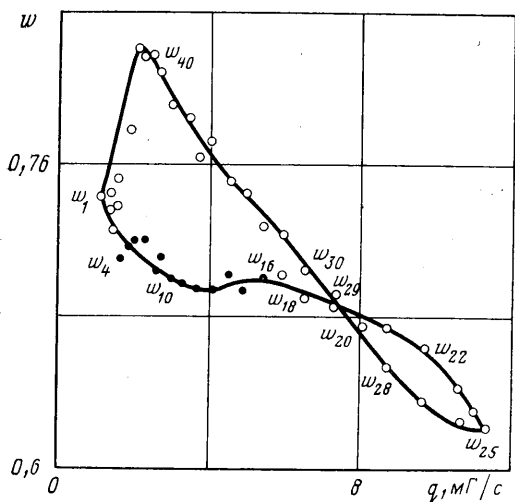
Для каждого из наблюдавшихся стационарных режимов было проведено количественное измерение продуктов реакции, выходящих из реактора. С использованием хроматографа определялось содержание ацетальдегида и непрореагировавшего этанола. Методика хроматографических исследований описана в [7]. На фиг. 2 приведена гистерезисная зависимость выход ацетальдегида p из реактора ($x=6$ см) — расход этанола на входе в реактор q . Как и на фиг. 1, каждой точке на полученной кривой соответствует некоторый стационарный режим работы химического реактора. Отметим, что для всех значений q выход целевого продукта в неустойчивых режимах больше его выхода в устойчивых режимах. Кроме того, при значениях $q > q_2'$ устойчивые режимы работы реактора отсутствуют, однако для всех $q \in (q_2', q_2)$ возможна работа реактора в неустойчивых режимах, которые стабилизируются с помощью регулятора. При этом можно существенно увеличить суммарную производительность реактора. На фиг. 3, 4 приведены гистерезисные зависимости для различных параметров, характеризующих эффективность процессов в реакторе, — степени превращения S и параметра w , которые определены соотношениями

$$S = \frac{p}{q-r}, \quad w = \frac{p M_1}{q M_2}$$

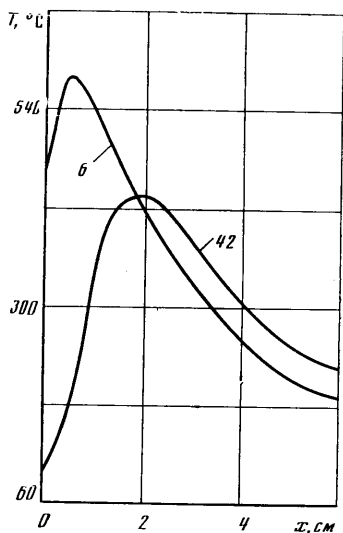
$$w = \kappa S 1,045, \quad \kappa = \frac{q-r}{q}$$

Здесь M_1 и M_2 — молекулярные веса этанола и ацетальдегида, $M_1=46$, $M_2=44$, κ — конверсия, r — непрореагировавший этанол.

Параметр w является основным параметром при оценке эффективности процесса. Как видно из кривой на фиг. 4, резкий пик эффективности



Фиг. 4



Фиг. 5

окисления этанола в химическом реакторе соответствует неустойчивым режимам с расходами q , лежащими в окрестности значения $q'' = 2,05$ мг/с. При этом превышение значения $w = 0,82$, соответствующего $q = q''$, над максимальным значением $w = 0,72$, которое можно получить при работе реактора в устойчивых режимах при $q \approx q''$, составляет $\approx 13\%$. Однако само значение $q = q''$ относительно невелико. Если ставится задача резкого увеличения производительности реактора (значения q) при одновременном сохранении эффективности w , равной максимальному значению w для устойчивых режимов, то следует использовать неустойчивые режимы, соответствующие $q > q''$. При этом значение q можно увеличить в 2,89 раза.

Отметим, что неустойчивые режимы работы реактора, которые соответствуют значениям $q \in (q'', q_2')$, превосходят все устойчивые режимы по параметру w . При $q > q_2'$ все стационарные режимы работы реактора неустойчивы, они соответствуют большим значениям входных расходов q , однако параметр w для них не столь велик, как для неустойчивых режимов, соответствующих расходам $q \in (q'', q_2')$. Если стоит задача получения конечного продукта заданного состава, например такого, который имеет место при работе реактора в устойчивом режиме $q = q''$ (w имеет при этом максимальное значение среди всех устойчивых режимов, равное 0,72), то суммарную производительность реактора можно увеличить, попеременно работая в неустойчивых режимах при $q = q''$ и $q \approx q_2$.

Отметим, что в неустойчивых режимах, для которых параметр w максимален, реализуются значения T_{\max} внутри реактора меньшие, чем в устойчивых режимах работы реактора с теми же значениями q . Меньшие значения T_{\max} для неустойчивых режимов по сравнению с устойчивыми для значений $q \in (q_1, q_2')$ имеют следствием то обстоятельство, что при каждом фиксированном q из этого интервала реагирующая смесь в неустойчивом режиме находится в реакторе большее время, чем реагирующая смесь в устойчивом режиме (полный расход смеси Q фиксирован, меньше температура, больше суммарная плотность ρ , следовательно, меньше скорость течения смеси и — больше время контакта с катализатором в неустойчивом режиме; для устойчивого режима ситуация обратная и, как следствие, меньше время контакта с катализатором). Отметим также, что, как показывают хроматографические исследования, количество вступившего в реакцию этанола в неустойчивых режимах оказывается выше, чем в устойчивых (с теми же значениями q), почти для всего

интервала $q \in (q_1, q_2')$. Большое время контакта реагирующей смеси в неустойчивых режимах при $q \in (q_1, q_2')$ по сравнению с устойчивыми режимами, а также более мягкие температурные условия создают более благоприятные условия для превращения этанола в ацетальдегид и приводят к большим значениям параметра w , чем в устойчивых режимах.

На фиг. 5 приведены распределения температуры $T=T(x)$ на оси реактора, соответствующие режимам с номерами 6 ($q=q''$, $w=0,72$ — максимальное значение среди всех устойчивых режимов) и 42 ($q=q''$, $w=0,82$; этому неустойчивому режиму соответствует максимум значения параметра w).

Так же как и в [6, 7], наблюдалась резкая зависимость вида гистерезисных кривых фиг. 1—4 от внешних параметров T_{in} , c и т. д., стационарные значения которых необходимо было поддерживать с высокой степенью точности.

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. и др. 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. Бучин В. А., Ларин О. Б. Изучение устойчивых и неустойчивых режимов работы химического реактора // Изв. АН СССР. МЖГ. 1988. № 3. С. 54—59.
6. Бучин В. А., Любимов Г. А., Трифонов В. Д. Экспериментальная реализация неустойчивых режимов окисления этанола в ацетальдегид на окисно-медном катализаторе в проточном химическом реакторе // Изв. АН СССР. МЖГ. 1984. № 2. С. 8—13.
7. 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.
8. Каталитические свойства веществ. Киев: Наук. думка, 1975. Т. 2. Кн. 2. 717 с.
9. Лебедев И. Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1971. С. 569.
10. Краткая химическая энциклопедия. Т. 1. М.: Сов. энциклопедия, 1961. 1262 с.

Москва

Поступила в редакцию
22.VII.1988