



Химический Реактор С Псевдооживленным Слоем При Наличии Рецикла

А. Абдурахимов, Д. Холиков

Ташкентский архитектурно-строительный университет

e-mail: abduraximov1943@mail.ru, xoliqov23@mail.ru

Введение. Модели реакторов с кипящим слоем с учетом рецикла и особенности их исследования.

Основа изучения технологических процессов в реакторе - получение продукта с максимальным выходом при полном расходе исходного сырья. Многие процессы органической и неорганической химии, как правило, осуществляются при неполном превращении исходного сырья, т.е. в конечные продукты реакции превращается только часть сырья, остальная часть остается неизменной.

Для достижения максимального выхода продукта части применяют технологию процесса псевдооживления [2,4,5] и технологию рециркуляции [10]. Первая из них представляет собой эффективный способ контактирования твердых частиц и газа (или жидкости), и благодаря многочисленным применениям в процессах органического синтеза, крекинга нефтепродуктов, очистки газа промышленных отходов [2,3,4] является одним из важных объектов исследований в области механики дисперсных сред.

Использование технологии псевдооживления - облегчает регулирование технологических процессов и обеспечивает создание компактных установок большой единичной мощности в соответствии с требованием производства на современном этапе. Сфера применения техники псевдооживленного слоя в промышленности постоянно расширяется, что обуславливает дальнейшие исследования в области механики кипящего слоя дисперсных сред, направленные в первую очередь на получение новых качественных и количественных результатов о влиянии разных гидродинамических параметров на механизм процессов перекоса массы и тепловой энергии.

Как отмечено выше, один из способов достижения максимального выхода продукта состоит в применении технологии рециркуляции. Кинетика реакции накладывает на ее протекание определенные ограничения. Чтобы обойти их и достичь максимального выхода продукта, необходимо применить технологию рециркуляции непрореагировавшего сырья. Следовательно, применяя рециркуляцию, можно получить максимальный вывод целевого продукта независимо от налагаемых на реакцию кинетических ограничений. Рециркуляция непрореагировавшего сырья и побочных продуктов процесса применяется как в одностадийной, так и в многостадийных процессах для многократной повторной переработки сырья, вплоть до полного его использования [10]. Рециркуляция способствует вводу в химическую технологию новых принципов, способных создать серьезный качественный сдвиг при построении совершенных промышленных процессов. Технология рециркуляции позволяет свободно регулировать скорость потока в реакторе и следовательно, макрокинетическую характеристику процесса, т.е. влиять на массо- и теплообмен в зоне гетерогенного катализа.

Эти возможности являются непосредственным следствием обратной связи, создаваемой материальными потоками, но рециркуляция рассматривает их совместно с другими параметрами, влияющими на ход реакции

- с температурой, катализатором и др. Кроме того, рециркуляция как в гомогенных, так и в гетерогенных системах может регулировать скорость химического превращения,



направлять реакции в желаемую сторону и повышать селективность процесса с учетом количества и качества рециркуляция.

Согласно теории химических реакторов, двумя крайними моделями являются реакторы идеального вытеснения и полного смешения. Реактор идеального вытеснения более эффективен, так как при одинаковом времени пребывания реагирующих веществ обеспечивает большую степень превращения по сравнению с реактором полного смешения.

Для повышения эффективности работы реакторов полного смешения прибегают к использованию принципа ступенчатого ведения процесса. Однако работа таких реакторов может быть интенсифицирована в значительно большей степени, если применить принцип рециркуляции непро-реагировавшего сырья. Их можно уподобить ведению процесса в много-ступенчатом гипотетическом реакторе полного смешения, когда между ступенями отводятся продукты реакции и при каждой следующей ступени поступает только непрореагировавшая часть сырья. Наряду с этим преимущество реактора будет заключаться в том, что непосредственно в процессе эксплуатации можно изменять число ступеней до прежнего предела одним лишь варьированием параметра рециркуляции [10].

Известны процессы [4], для которых пульсационный режим с определенными колебаниями параметров является оптимальным. Хорошее средство создания управляемого стабильного пульсационного режима заключается в применении принципа рециркуляции. Для реакций, протекающих в диффузионной области, с помощью рециркуляции можно значительно снизить эффект диффузионного торможения и практически исключить влияние внешне диффузионного фактора. Кроме того, рециркуляция в связи с возможностью увеличения селективности может уменьшить число образующихся продуктов.

Следовательно, благодаря рециркуляции можно упростить технологическую схему установки, т.е. уменьшить число аппаратов разделительной системы. Поэтому изучение влияния техники применения рециркуляции на основной процесс переноса, т.е. на выход продукта, на превращение реагента, на стационарные состояния в неизотермическом реакторе с неоднородным кипящим слоем имеет важное значение при исследованиях в области механики дисперсных сред, в частности, химико-технологических процессов.

Расчет проточных реакторов для ведения каталитических реакций, даже в одномерном приближении, сложен и может быть выполнен лишь с применением численных методов [3]. Такой расчет позволяет найти стационарное значение температуры, если оно существует, и стационарное распределение концентрации в химическом реакторе. Не исключена возможность существования других стационарных режимов, которые могут оказаться предпочтительнее с точки зрения получения иной степени превращения исходного продукта. Поэтому представляет особый интерес количество стационарных режимов.

Влияние гидродинамических параметров на степень продвижения реакции. Суть исследования химико-технологических процессов в реакторе с псевдооживленным слоем сводится к определению влияния тех или иных параметров на выход продукта, т.е. к изучению влияния параметров (скорости потока, коэффициентов массо- и теплообмена между плотной и разбавленной фазами, линейные размеры аппарата, доли пузырей, содержимой в системе, параметра рецикла, температурного режима и др.) на степень продвижения реакция реагентов и на стационарные режимы работы реактора.

Для исследования химико-технологических процессов обычно используют идеализированную одномерную модель, в которой определяющими уравнениями



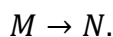
являются уравнения диффузии и теплопроводности [3]. Даже при простой схематизации процессов в реакторе аналитическим методом не представляется возможным полное исследование вопросов существования, единственности и устойчивости режимов работы химического реактора. Поэтому исследователи прибегают к дальнейшему упрощению математической модели реактора, вводя дополнительные предположения относительно процессов переноса.

В ряде работ [3,4,5] исследованы стационарные режимы работы проточного реактора в предположении равенства коэффициентов диффузии и температуропроводности. Анализ этих работ показал, что в ряде случаев идеальный реактор может быть описан комбинацией [2] простых моделей. Упрощенные модели применимы для описания более узких классов реакторов, но эти исследования, помимо изучения вопросов существования, единственности и устойчивости режимов работы таких реакторов, позволяют сделать некоторые качественные выводы общего характера.

Ниже на основе двухфазной модели решается задача, в которой определяется влияние некоторых гидродинамических параметров на степень продвижения реакции реагента и на температуру каждой фазы. Анализируемая модель химического реактора применима в случаях, когда диффузионным переносом вещества в реакторе можно пренебречь по сравнению с конвективным переносом в плотной фазе, в то время как теплопроводность настолько велика, что температуру во всех внутренних точках реактора можно считать одинаковой.

В условиях псевдооживления температура внутри реактора может быть одинакова [2,4,5] вследствие интенсивного переноса тепла частицами катализатора, совершающими быстрое движение, как в продольном, так и в поперечном направлении. Процесс переноса реагентов и продуктов реакции во взвешенном слое в общем случае может быть описан уравнением конвективной диффузии и часто близко соответствует режиму идеального вытеснения [2,5]

Постановка задачи. Пусть в проточном химическом реакторе с не-однородным кипящим слоем происходит одностадийная химическая реакция, т.е.



Предложим, что перенос вещества в плотной и разбавленной фазах, а также тепловая энергия в разбавленной фазе описываются моделью полного вытеснения а тепловая энергия плотной фазы – моделью полного перемешивания.

В реакторе происходит химическая реакция первого порядка, сопровождаемая выделением (поглощением) тепла по закону Аррениуса. Кроме того, осуществляется рецикл, т.е. часть потока, выходящего из реактора, возвращается на его вход [3]. С учетом этих предположений, уравнения изменения массы и поля температуры в безразмерном виде для адиабатического реактора можно записать так [10]:

для плотной фазы-

$$\frac{\partial z_1}{\partial t} + U_1 \frac{\partial z_1}{\partial x} = (1 - z_1)g \exp\left(-\frac{\beta}{T_1}\right) - A(Z_1 - Z_2), \quad (1)$$

$$\frac{dT_1}{dx} = U_1 \omega (U_2 x \gamma T_2 (1) + (1 - \gamma)T_j - (1 - U_1 \gamma (1 - x))T_1) + \omega g \exp\left(-\frac{\beta}{T_1}\right) \cdot \int_0^1 (1 - Z_1)dx - B(T_1 - \int_0^1 T_2 dx); \quad (2)$$

для разбавленной фазы-

$$\frac{\partial z_2}{\partial t} + U_2 \frac{\partial z_2}{\partial x} = A(z_1 - z_2), \quad (3)$$



$$\frac{\partial T_2}{\partial x} + U_2 \frac{\partial T_2}{\partial x} = A(T_1 - T_2). \quad (4)$$

Систему уравнения (1)-(4) решаем со следующими начальными и граничными условиями:

при $t=0$

$$\begin{aligned} Z_1(x, 0) &= Z_{10}(x), \\ z_2(x, 0) &= z_{20}(x), \\ T_1(0) &= T_{10} \\ T_2(x, 0) &= T_{20}(x) \end{aligned}$$

при $x=0$

$$Z_1(0, t) = Z_2(0, t) = \gamma(Z_1(1, t)U_1(1-x) + Z_2(1, t)U_2x),$$

$$T_2(0, t) = \gamma(T_1(t) \cdot U_1(1-x) + T_2(1, t)U_2x) + (1-\gamma)T_i;$$

здесь

$$\begin{aligned} A &= \frac{A_*L}{(C_iU)B} = \frac{B_*L}{\rho_*c_*U}; & T_n &= \frac{C_g\rho_gT_{n*}}{hc_i} (n = 1, n) \\ U_n &= \frac{U_n}{V}; & x &= \frac{X}{L}; & z_n &= \frac{c_i - c_n}{c_i}; \\ t &= \frac{Vt_*}{L}; & g &= \frac{K_0L}{V}; & \omega &= \frac{E\rho_gC_g}{\rho_*c_*}; \\ \rho_*c_* &= E\rho_gC_g + (1-E)\rho_sC_s; & \beta &= \frac{C_g\rho_gE}{RhC_i} \end{aligned}$$

A_* и B_* – коэффициенты массообмена и теплообмена между плотной и разбавленной фазами; C_n - концентрация реагента в фазе n ($n=1$ соответствует плотной фазе, $n=2$ -разбавленной фазе) C_i - концентрация ключевого вещества на входе в реактор; C_g -удельная теплоемкость газа; C_s - удельная теплоемкость катализатора; E - энергия активации; h - теплота реакции; K_0 - предэкспоненциальной множитель; L - длина реактора; R - универсальная газовая постоянная; T_{n*} - температура соответствующей фазы; T_n безразмерная температура соответствующей фазы; T_{n0} - начальная безразмерная температура соответствующей фазы; T_i - безразмерная температура поступающей смеси; t^* - время; V - характерная скорость потока $V=U_{1*}(1-x) + U_{2*}x$; U_{n*} – скорость соответствующей фазы; z_n - безразмерная скорость соответствующей фазы; X - координата, отсчитываемая по длине реактора; Z_n - степень продвижения реакции соответствующей фазы; Z_n^0 - стационарное значение степени продвижения соответствующей фазы; Z_{n0} - начальный момент времени степени продвижения соответствующей фазы; γ - параметр рециркуляции ($0 \leq \gamma \leq 1$); E - объемная доля смеси реагента и продуктов реакции пористого слоя катализатора; x - доля разбавленной фазы; ρ_g - плотность газа; ρ_s - плотность катализатора.

Предполагаем, что процессы теплообмена в реакторе с неоднородным псевдооживленным слоем достаточно интенсивны, так что градиентом температуры в плотной фазе внутри реактора можно пренебречь.

С этим предположением связана форма уравнения сохранения тепловой энергии, которое выражает интегральный баланс тепла в реакторе.

Второй член уравнения (2) учитывает рециркулируемое тепло в реакторе, а третий - суммарное выделение (поглощение) тепла в реакторе. Аналогичным образом учет тепловыделения проведен в [10] при рассмотрении химической реакции внутри одиночного зерна катализатора при высоких значениях коэффициента теплопроводности. Четвертый член (2) учитывает интегральный теплообмен в реакторе



между плотной и разбавленной фазами.

Решение задачи. Рассмотрим стационарный случай процесса, т.е. градиент искомого функций от времени равен нулю. Тогда система уравнений (1)-(4), начальные и граничные условия выглядят так:

для плотной фазы -

$$U_1 \frac{dy}{dx} = (1 - Z_1^0) \cdot g \exp\left(-\frac{\beta}{T_1^0}\right) - A(Z_1^0 - Z_2^0) \quad (6)$$

$$U_1 \omega (U_2 \gamma x T_2^0 (1) + (1 - \gamma) T_i - (1 - U_1 \gamma (1 - x)) T_1^0) + \omega g \exp\left(-\frac{\beta}{T_1^0}\right) \cdot \int_0^1 (1 - Z_1^0) dx - B(T_1^0 - \int_0^1 T_2^0 dx) = 0 \quad (7)$$

для разбавленной фазы -

$$U_2 \frac{dz_2^0}{dx} = A(Z_1 - Z_2) \quad (8)$$

$$U_2 \frac{dT_2^0}{dx} = B(T_1^0 - T_2^0) \quad (9)$$

граничные условия:

При $x=0$

$$Z_1^0 = Z_2^0 = \gamma(Z_1^0(1)U_1(1-x) + Z_2^0(1)U_2x) \quad (10)$$

$$T_2^0(0) = \gamma(T_1^0U_1(1-x) + T_2^0(1)U_2x) + (1-\gamma)T_i$$

Из уравнения (8) имеем

$$Z_1^0 = \frac{U_2}{A} \cdot \frac{dz_2^0}{dx} + z_2^0 \quad (11)$$

Подставив выражение (2) в (6), через искомую функцию получим дифференциальное уравнение

$$\frac{dz_2^0}{dx} - (U_2^{-1}A + AU_1^{-1} + BU_1^{-1}) \frac{dz_2^0}{dx} = \frac{AB(1 - z_2^0)}{U_1U_2} \quad (12)$$

где $B = g \exp\left(-\frac{\beta}{T_i^0}\right)$.

Для решения неоднородного обыкновенного дифференциального уравнения второго порядка, учитывая (10), из уравнения (8) при

$$x=0 \quad \frac{dz_2^0}{dx} = 0 \quad (13)$$

Теперь, решая уравнение (12), с учетом граничных условий (10) и (13) имеем

$$z_2^0(x) = 1 - \frac{a_1(K_2 \exp(K_1x) - K_1 \exp(K_2x))}{K_1 - K_2}, \quad (14)$$

$$\text{где } a_1 = \frac{\gamma - 1}{1 + \gamma(d_1 + U_1(1-x)d_2)}; \quad d_1 = \frac{K_2 \exp(K_1) - K_1 \exp(K_2)}{K_1 - K_2};$$

$$d_2 = \frac{U_2 K_1 K_2 (\exp(K_2) - \exp(K_1))}{A(K_1 - K_2)};$$

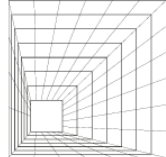
здесь K_1, K_2 – корни характеристического уравнения (12) –

$$K_{1,2} = (-A(U_1 + U_2) - bU_2) \pm \left(\frac{((-A(U_1U_2) - bU_2)^2 - 4AbU_1U_2)^{1/2}}{2U_1U_2} \right).$$

Учитывая изменение степени продвижения реакции в разбавленной фазе (8), из выражения (11) можно получить

$$Z_1^0(x) = 1 - \frac{\alpha_1(K_2(1 + U_2A^{-1}K_1 \exp(K_1x)) - k(1 + U_2A^{-1}K_1 \exp(K_1x)))}{(K_1 - K_2)} \quad (15)$$

Если рециркуляционный процесс отсутствует, то выражения (14) – (15) совпадают с



решением, полученным в [2] если же интенсивности массо- и теплообмена между плотной и разбавленной фазами и доля пузырей, содержащаяся в реакторе, стремится к нулю ($A \rightarrow 0, B \rightarrow 0, x \rightarrow 0$), то формулы (14) и (15) совпадают с решением задачи о режимах работы реактора идеального вытеснения с рециклом [10].

Список литературы

1. Гельперин Н.И., Айнштейн В.Г., Кваша В.Б. Основы техники псевдооживления. Химия, Москва. 664с.
2. Вородуля В.А., Гупало Ю.П. Математические модели химических реакторов с кипящим слоем. Минск-Наука и техника, 1976.
3. Вородуля В.А., Виноградов Л.М., Дикаленко В.И., Ковенский В.И. Экспериментальное определение параметров тепло- и массообмена для математического моделирования химических реакторов с псевдооживленным слоем// Тепло- и массоперенос: процессы и аппараты. Минск. 1978. С.36-42.
4. Гупало Ю.П., Рязанцев Ю.С. О режимах работы химического реактора идеального вытеснения с интегральным учетом тепловыделения// ПМТФ, 1969, № 1.-С.34
5. Гупало Ю.П., Рязанцев Ю.С. О стационарных режимах работы проточного газотермического химического реактора // ПМТФ, 1969, № 3.-С.97.
6. Емельянов И.Д., Шеплев В.С., Слинько М.Г. Число стационарных состояний экзотермических процессов в организованном псевдооживленном слое катализатора//ДАН СССР, 1975. Т.221, № 2.-С.402.
7. D. V. Bukur, C. V. Wittmann and N. R. Amundson, "Analysis of a model for a nonisothermal continuous fluidized bed catalytic reactor," Chem. Eng. Sci., vol. 29, no. 5, pp. 1173–1192, May 1974, doi: 10.1016/0009-2509(74)80117-X.
8. C.K.Lee,S, Y.S.Yeung,J, E.Bailey. Experimental studies of a consecutive-competitive reaction in steady state and forced periodic CSTRs. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* **1980**, 58(2), 212-218. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450580212>
9. Слинько М.Г., Шеплев В.С. Моделирование каталитических процессов в псевдооживленном слое //Кинетика и катализ., 1970, Т.11.Вып.2.-С.121.
10. Абдурахимов А. О режиме работы реактора// Проблемы механики. 2019. № 2.- С.81-83.