

УДК 66.021

Байрачный В.Б., Шапорев В.П., Райко В.Ф.

МНОГОСТАДИЙНЫЙ СЕПАРАЦИОННЫЙ РЕАКТОР

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»

Рассматривается процесс циклической адсорбции в системе одновременного химического взаимодействия и разделения компонентов реагирующего потока. Данный процесс осуществляется с помощью гетерогенной каталитической реакции в одослойных реакторных аппаратах колонного типа.

Процесс осуществляется в течение определенного периода времени в соответствии с общим временем цикла. За счет проницаемости слоя возникают периодические колебания давления с большим периодом, которые гасятся благодаря наличию пустого пространства.

Аппарат работает циклически. Достижимая степень превращения химических реагентов и их разделение зависят от давления и начальной и конечной концентрации реагентов. В данной работе реализована циклическая организация процесса окисления монооксида углерода на металлооксидном катализаторе. При реализации процесса предусмотрена организация подачи различных типов реагентов в систему.

Целью данной работы явилось выявление механизма и проведения периодического процесса при протекании различных реакций в заданном рабочем режиме: изотермические условия; при постоянном составе питания процесс лимитируется скоростью химической реакции. С этой целью были выполнены экспериментальные исследования с выбранной каталитической реакцией и проведены расчеты по модели – для различных необратимых и обратимых реакций. В качестве модельной реакции была выбрана реакция окисления монооксида углерода, поскольку ее статика, динамика, а также катализаторы известны достаточно хорошо. Проведение экспериментов позволяет проверить, прогнозирующую способность математической модели, а расчеты по модели – проанализировать протекание процесса в широком диапазоне изменения его временных. Исследования осуществлялись при варьировании таких параметров, для которых известно, что они влияют на процесс разделения в реакторе. Обнаружены такие явления, как обратная сепарация и перемещение фронта реакции. Найдено, что в широком диапазоне изменения начальных соотношений между монооксидом углерода и кислородом, образования диоксида углерода может быть увеличено вдвое по сравнению с традиционным способом проведения процесса в поршневом реакторе в стационарных условиях.

Проведение расчетов реагирующих систем, в которых протекает несколько реакций, показало возможность увеличения селективности и степени превращения по сравнению с традиционными режимами.

Экспериментальные исследования проводилась в цилиндрическом аппарате длиной 5 см и длиной 20,5 см, схема которого представлена на рис. 1. Чтобы исключить влияние на фактор эффективности, использовался катализатор истинного компонента с внешней поверхностью носителя. Экспериментальная проверка показала, что дезактивация катализатора в течение времени проведения опытов не происходит.

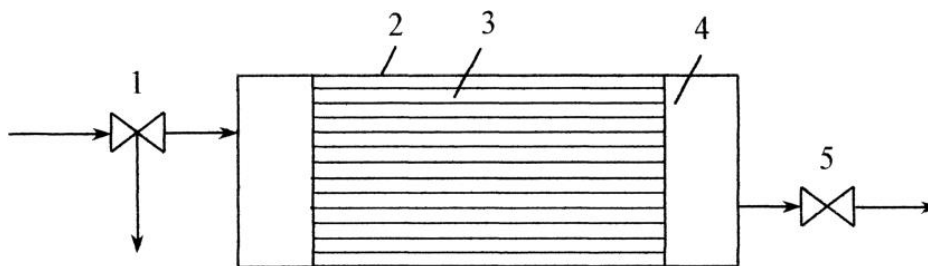


Рисунок 1 – Схема реактора периферического действия
 1 – подача и контроль исходной смеси; 2 – корпус реактора; 3 – катализатор;
 4 – свободный объем; 5 – выход продуктов реакций

При подготовке аппарата к работе слой катализатора равномерно распределялся в пространстве. Зональный температурный контроль с помощью внешних электрообогревательных элементов.

Исходная смесь состояла из трех компонентов: химически чистого СО, сухого воздуха и жидкого азота, используемого для отвода тепла, выделяющегося в результате протекания химической реакции. Концентрация азота в питании была не ниже 90 %, мольн. Загрузка катализатора осуществлялась при заданном давлении. На входе и на выходе потоков размещались промежуточные емкости, объемы которых составляли 500 см³ и 1500 см³, соответственно. Необходимое давление в питании устанавливалось с помощью регулятора, расположенного между входной промежуточной емкостью и соленоидным клапаном с диаметром внутреннего отверстия 5,5 мм.

Циклическое изменение давления требуемой формы обеспечивалось с помощью двух высокотемпературных клапанов. Для четкого контроля давления на границах периодов цикла предусматривалась максимально возможная синхронность в открытии-закрытии клапанов. Однако в ряде опытов величина газового байпаса могла достигать до 15 %, в таких ситуациях проводилась соответствующая коррекция результатов измерений.

Пульсация выходящего потока газа гасилась за счет его подачи в промежуточные емкости и регулятором давления на выходных линиях. Ошибки в измерениях скоростей потока не превышали 1 %. Концентрация кислорода, моно- и диоксида углерода измерялась электрохимически и с помощью инфракрасных анализаторов, температура - в колонне хромель-алюмелевыми термопарами.

В каждом опыте фиксировались температуры стенок, состав питания, давление в питании, скорости потока, частота и периоды цикла.

При моделировании реакторной системы обычно используют подход, основанный на рассмотрении процесса сепарации при локальном равновесии и определении скорости реакции макрокинетическим законом. Моделирование периодически действующих каталитических реакторов ставит задачу увеличения скорости процесса, обусловленного взаимодействием адсорбционно-десорбционных явлений и нелинейными химическими реакциями на поверхности катализатора.

При составлении модели реактора периодического рассматривалась система, в которой N компонентов принимают участие в химических реакциях, при этом принимались допущения по локальной скорости реакции, которая определяется парциальными давлениями газообразных реагентов, по месту локального адсорбционного равновесия, по процессу протекания в изотермических условиях, по минимальным диффузионным ограничениям, по определению газовой смеси, подчиняющейся законам идеальных газов, по газовому потоку, движущемуся через стационарный слой твердых частиц, по линейной изотерме сорбции, по полному перемешиванию компонентов газовой смеси. Кроме того, следует подчеркнуть, что состав питания реактора не изменяет-

ся с течением времени и конструкция реактора такова, что большая часть вышеперечисленных допущений справедлива.

Проведенные эксперименты в широком диапазоне изменения температур процесса подтверждают справедливость приведенных выше допущений. Высокий тепловой эффект реакции окисления монооксида углерода компенсируется сильным разбавлением смеси азотом.

Уравнения математической модели процесса записаны в соответствии с законами термодинамики и сохранения массы.

В безразмерном виде уравнение сохранения массы для каждого компонента записываются следующим образом:

$$\left(\frac{\tau P_f k}{\mu L^2} \right) \frac{\partial}{\partial \lambda} \left\{ Z_i \frac{\partial Z}{\partial \lambda} \right\} + \frac{r_i \rho_c R T_f}{P_f} = \gamma_i \frac{\delta Z_i}{\delta \theta}, i = 1, 2, \dots, N, \quad (1)$$

где τ – период цикла, P_f – давление, k – коэффициент проницаемости слоя, μ – средняя вязкость газа, L – длина стационарного слоя, λ – безразмерная координата длины слоя, Z – безразмерное давление, r – скорость химической реакции, N – число компонентов в реагирующей системе, ρ_c – плотность, R – универсальная газовая постоянная; T – температура, θ – безразмерное время; γ – поглотительная способность слоя; обозначения для индексов: «f» – питание, «i» – текущий номер компонента, «c» – катализатор. Безразмерная переменная γ_i определяется выражением:

$$\gamma_i = \varepsilon + \rho_a R T \alpha_i, i = 1, 2, \dots, N, \quad (2)$$

где ε – порозность слоя, ρ_a – удельный вес адсорбента, α – константа линейной изотермы адсорбции. Общее давление в системе Z представляет собой сумму парциальных давлений Z_i , $i=1, \dots, N$.

В качестве кинетической модели реакции окисления монооксида углерода использовано взятое из литературы уравнение скорости по CO:

$$r_{CO} = \frac{\left[\frac{\alpha K_1}{T} \exp(-E/RT) \right] P_{CO} P_{O_2}}{\left\{ 1 + [K_2 \exp(H/RT)] P_{CO} \right\}^2}, \quad (3)$$

где E – энергия активации, H – тепловой эффект адсорбции монооксида на поверхности платинового катализатора, α – каталитически активная поверхность платины, K_1 – предэкспоненциальный множитель в константе скорости химической реакции, K_2 – предэкспоненциальный множитель в константе скорости адсорбции монооксида углерода. Хотя данное уравнение не было проверено в периодических режимах, оно основано на физически обоснованной зависимости Лангмюр-Хиншельвудовского типа и на способности прогнозировать множественность в изотермических режимах, наблюдаемую для данной реакции экспериментально.

Математическая модель включает уравнения материальных балансов по всем компонентам с соответствующими начальными и граничными условиями и аналогичные балансовые уравнения, записанные для обратного потока в свободном объеме реактора (для различных периодов никла). Общая безразмерная усредненная скорость питания рассчитывается по выражению:

$$Q_f = \left(\frac{ALP_f}{\tau RT} \right) \left(\frac{\tau P_f k}{\mu L^2} \right) \int_0^{f_f} \frac{\partial Z}{\partial \lambda} \int_{\lambda=0} d\theta, \quad (4)$$

где A – площадь поперечного сечения реактора.

Умножая это выражение на соответствующий Z_{fi} , можно определить скорости для индивидуальных компонентов, θ_{fi} . Общая безразмерная средняя по времени цикла скорость выходного потока 2 находится из соотношения:

$$Q_f = \left(\frac{ALP_f}{\tau RT} \right) \left(\frac{\tau P_f k}{\mu L^2} \right) Z_{\min} \int_{f_f + f_D}^1 \frac{\partial Z}{\partial \lambda} \Big|_{\lambda=0} d\theta. \quad (5)$$

Результирующая модель процесса содержит N нелинейных уравнений дифференциальных в частных производных 2-го. порядка, а также $(2N + \delta N + J + 1)$ алгебраических уравнений, среди которых J уравнений могут быть нелинейными.

Независимыми переменными системы являются безразмерная длина реактора λ , и безразмерное время цикла, θ . Зависимые переменные – это безразмерное давление Z_f и Z_R , и парциальное давление Z_i , и Z_{Ri} в стационарном слое и в свободном объеме реактора. Граничные условия зависят от времени и состояния.

Выполнен анализ безразмерных комплексов, характеризующих протекание реакций. Отмечено, что в более коротком реакторе может быть увеличена нагрузка по степени разделения или производительности по катализатору.

Например, уменьшение длины слоя в два раза приведет к двукратному возрастанию нагрузки. Этот результат справедлив для реакции любого порядка и при любом количестве реакций, протекающих в реакционной системе.

В проведенных исследованиях ставилась задача – проверить способность модели прогнозировать фактическое поведение реального процесса. Для этого необходимо знать значения следующих переменных: давление в период подачи питания, давление в выходном потоке, скорость выходного потока, время цикла, состав питания в рабочий период цикла, константы скорости химической реакции, стехиометрические коэффициенты, состав катализатора, константы линейных изотерм адсорбции для каждого компонента, долю свободного объема в реакторе, вязкость газа, длину, температуру, площадь поперечного сечения слоя, количество катализатора, глубину активного слоя и коэффициенты диффузии компонентов. Значения всех режимных переменных контролировалась либо измерялись непосредственно в опытах.

Физико-химические, кинетические и макрокинетические параметры определялись в результате проведения соответствующих экспериментов. Площадь поперечного сечения анализируемого реактора составляла $3,5 \text{ см}^2$, величина свободного объема 50 см^3 , длина стационарного слоя 260 см , проницаемость слоя $48,5 \text{ см}^2 \text{ сПз/атм с}$, масса катализатора $235,8 \text{ г}$. Среди большого количества переменных, оказывающих влияние на степень разделения в реакторе, неизменными оставляли размеры реактора, катализатора и минимальное давление в потоке.

Тип катализатора, длительность периодов задержки и исчерпывания в общем объеме цикла, температура процесса подбирались в предварительных опытах и не изменялись систематически.

Анализировалось влияние на процесс концентрации кислорода и монооксида углерода в питании, доли основного рабочего периода в цикле, давления в течение основного рабочего периода (подачи питания), скорости потока. Процесс при этом характеризовали такими показателями, как коэффициент разделения, пропускная способность системы, доля потока, степень извлечения, степень превращения монооксида углерода в диоксид углерода, скорость образования диоксида углерода. Коэффициент разделения определялся отношением усредненной по времени цикла мольной доли компонента в потоках.

Пропускная способность системы рассматривается как усредненная по времени цикла скорость потока (ммоль/с), доля потока – как пропускная способность реактора по потокам, степень извлечения относится к процентному содержанию компонента в каждом из выходных потоков по отношению к его общему количеству в реакторе. Селективность для сложных реакций принято задавать отношением скорости расходования реагента на образование целевого продукта к суммарной скорости его расхода (на все другие вещества).

Во всех экспериментах время, необходимое для достижения стационарной циклической работы аппарата, изменялось от 12 до 48 часов. При более высоких скоростях потоков, более высоком давлении и составе питания, далеком от стехиометрического, время выхода было меньше. Для базового варианта и при различных начальных состояниях сляя достигалось одно и то же стационарное состояние. Разделения при изменении переменных, как в сторону увеличения, так и в сторону уменьшения, не наблюдались.

Проанализировано влияние на работу реактора изменения концентрации кислорода в питании. Найдено, что увеличение содержания кислорода в питании приводит к линейному возрастанию конверсии монооксида углерода до 60 % (при концентрации кислорода 1,5 %), после чего она перестает изменяться. Разделяющая способность реактора при этом резко видоизменяется – наблюдается так называемая «обратная сепарация».

При низкой концентрации кислорода в питании он накапливается во втором выходном потоке, а диоксид углерода концентрируется в первом выходном потоке. При увеличении концентрации кислорода происходит обратное – диоксид углерода накапливается во втором выходном потоке, а кислород – в первом потоке.

Таблица 1 – Базовые значения основных режимов работы реактора

Наименование	Базовые значения
Давление питания, Атм	1,68
Время подачи питания, с	0,53-0,63
Питание O ₂ , объемн.%	1,15-2,67
Питание CO, объемн.%	1,6
Температура процесса, К	427-433
Объемная скорость потока, см ³ /с	2,6-2,68

Более того, при низких концентрациях кислорода в потоках присутствуют СО и СО₂, а при более высоких – СО₂ и кислород. Во всем диапазоне изменения концентраций кислорода в выходном потоке стадии исчерпывания присутствуют все три компонента реагирующей системы.

Исследовано также влияние на процесс концентрации монооксида углерода в питании. Показано, что степень превращения в реакторе, работающем в стационарном режиме уменьшается при увеличении начальной концентрации СО за счет ингибирующего действия монооксида углерода на скорость реакции. Начальная концентрация СО в питании, соответствующая максимальной скорости реакции, не зависит от концентрации кислорода в питании. В большей части диапазона изменения концентраций СО в питании скорость образования диоксида углерода более, чем в два раза превышает скорость образования СО₂ в реакторе. Это, по-видимому, связано с разделением реагирующей смеси. При высокой концентрации СО в питании (приблизительно 2.6 %) удаление избытка СО во второй выходной поток проявляется в увеличении скорости реакции. При более низких концентрациях монооксида углерода скорость окисления достаточна, чтобы обеспечить более высокую конверсию, поэтому любое перемещение СО в потоках будет вызывать снижение общей конверсии.

На рис. 2 представлена зависимость разделительной способности реактора от концентрации монооксида углерода в питании. Обнаружено возникновение явления обратной сепарации для кислорода и диоксида углерода. При этом можно выделить три области. При низких концентрациях СО в питании в потоке присутствует только кислород. При промежуточных значениях концентраций СО в этом потоке находится и диоксид углерода, и кислород, а при еще более высоких концентрациях СО – все три компонента.

Определена экспериментальная и расчетная зависимость скорости реакции образования диоксида углерода от времени подачи питания, которая носит экстремальный характер. Существование точки максимума (вблизи, времени, равного 3 с), объясняется действием двух причин. Во-первых, средняя скорость потока имеет в этой точке временной координаты максимум. Во-вторых, степень превращения увеличивается с увеличением времени основного рабочего периода и достигает постоянного значения, равного 65 % при 2.5 с, что приводит к появлению точки максимума на кривых скорости в момент времени, равный 3 с.

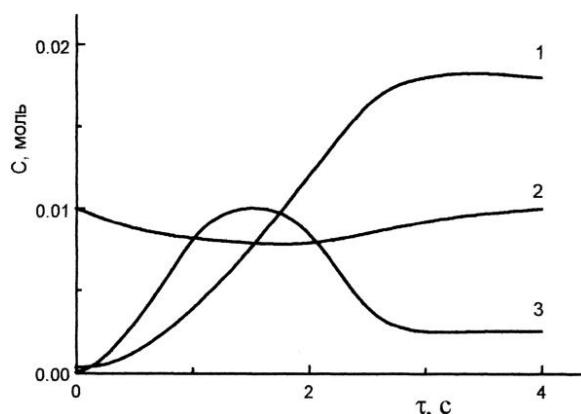


Рисунок 2 – Влияние концентрации СО на состав выходного газа
1 – монооксид углерода; 2 – кислород; 3 – углекислый газ

Кроме вышерассмотренной реакции окисления СО в СО₂ также выполнено моделирование реактора для случаев, когда в нем протекают различные необратимые и обратимые реакции. При увеличении чисел Дамкеллера значения коэффициента разделения снижаются. При низких числах Дамкеллера степень превращения мала, и сепарация в реакторе не изменяется. При увеличении Da общее количество реагента уменьшается, так как образуется дополнительное количество продуктов реакции. При очень высоких числах Дамкеллера полное превращение реагента происходит практически мгновенно.

Помимо экспериментальных исследований влияния отдельных переменных, изучалось воздействие на характеристики процесса отношения давлений, скорости выходного потока и общего времени цикла. Расчеты проводились для реакционных систем, в которых протекают обратимые реакции с одинаковыми константами скоростей.

Наибольшая степень превращения, достигаемая в реакторе идеального вытеснения, работающем в стационарных условиях, или в проточном реакторе идеального перемешивания (также в стационарном режиме), равняется 66,67 % при одинаковом количестве обоих образующихся продуктов реакции.

Литература

1. Periodic separating reactors: experiment and theory / Vaporciyan G.G., Kadlec R..H. //AIChE Journal,– 1989.-35, » 5– С. 831–844.– Англ.