УДК 519.6+544.4

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2021.4.7

ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРАМЕТРИЧЕСКОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ТРУБЧАТЫХ РЕАКТОРОВ

© Л. Ф. Сафнуллина^{1*}, И. М. Губайдуллин²

¹Башкирский государственный университет
Россия, Республика Башкортостан, 450076 г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32.

²Институт нефтехимии и катализа РАН
Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, пр. Октября, 141.

*Email: Nurislamova_LF@mail.ru

При проведении экзотермических реакций в трубчатых реакторах с внешним теплообменом, как известно, возникает проблема, связанная с параметрической чувствительностью. Основной задачей, рассматриваемой при исследовании чувствительности, является анализ влияния малых изменений конструктивных параметров и внешних условий на режим работы реактора. В данной работе на примере реакции окисления ксилола до фталевого ангидрида определены наиболее влияющие технологические параметры трубчатого реактора. Построена математическая модель реакции, описывающая динамику трубчатого реактора с использованием уравнений материального и теплового баланса. Исследована параметрическая чувствительность температуры реакционной зоны по параметрам: поверхностная массовая скорость, диаметр реактора, начальная температура, начальная температура охлаждающего агента, мольные доли сырья, мольные доли инициатора.

Ключевые слова: анализ чувствительности, параметрический анализ, модель реактора.

Введение

При проведении экзотермических реакций в трубчатых реакторах с внешним теплообменом, как известно, возникает проблема, связанная с параметрической чувствительностью [1–2]. В зависимости от соотношения технологических, режимных и конструктивных параметров могут возникнуть тепловые режимы двух принципиально различных классов – квазиизотермические и квазиadiaбатические. При переходе к квазиadiaбатическому режиму появляется область высокой параметрической чувствительности: при небольших изменениях параметров или начальных значений концентрации и температуры происходят резкие изменения профилей температуры и концентраций. При этом максимальная температура в реакторе может оказаться значительно больше предельно допустимой и будет соответствовать аварийному режиму работы реактора. Очевидно, что на стадии проектирования необходимо выбрать такое соотношение технологических, режимных и конструктивных параметров, которое обеспечивало бы квазиизотермический режим работы реактора. В случае квазиизотермического режима (малая параметрическая чувствительность) при малых изменениях режимных параметров системы изменения профилей температуры и концентраций невелики.

Основной задачей, рассматриваемой при исследовании чувствительности, является анализ влияния малых изменений конструктивных параметров и внешних условий на режим работы реактора [3–4]. В данной работе на примере реакции окисления ксилола до фталевого ангидрида определены наиболее влияющие технологические параметры трубчатого реактора.

Анализ чувствительности

Трубчатый химический реактор представляет собой объект с распределенными параметрами. Кратко рассмотрим процедуру получения дифференциальных уравнений для вычисления коэффициентов чувствительности для таких объектов [5–7].

Пусть стационарные состояния исследуемого объекта описываются системой обыкновенных дифференциальных уравнений

$$\frac{dy_i}{dl} = f_i(\mathbf{y}, \mathbf{p}, \mathbf{u}), i = 1, \dots, n, \quad (1)$$

где $\mathbf{y} = (y_1, \dots, y_n)$ – вектор режимных переменных; $\mathbf{p} = (p_1, \dots, p_m)$ – вектор параметров; $\mathbf{u} = (u_1, \dots, u_k)$ – фиксированный вектор управлений; $\mathbf{f} = (f_1, \dots, f_n)$ – вектор-функция правых частей. Пусть также заданы начальные условия

$$y_i(0) = y_i^0, i = 1, \dots, n. \quad (2)$$

Коэффициенты чувствительности для переменной $y_i(l)$ по параметру p_j определяются как предел отношения

$$s_j^i(l) = \lim_{\Delta p_j} \frac{y_i(p_1, \dots, p_j + \Delta p_j, \dots, p_m, \mathbf{u}) - y_i(p_1, \dots, p_j, \dots, p_m, \mathbf{u})}{\Delta p_j} = \frac{\partial y_i(l)}{\partial p_j}$$

Уравнения для вычисления s_j^i получим с помощью частного дифференцирования обеих частей системы уравнения (1) и начальных условий (2) по параметру p_j .

$$\frac{ds_j^i}{dl} = \sum_{\alpha=1}^n \frac{\partial f_i}{\partial y_\alpha} s_j^\alpha + \frac{\partial f_i}{\partial p_j}, i = 1, \dots, n. \quad (3)$$

В качестве начальных условий для этой системы линейных обыкновенных дифференциальных уравнений с постоянными коэффициентами имеем:

$$\frac{\partial y_i}{\partial y_j(0)}(0) = 0, i \neq j; \frac{\partial y_j}{\partial y_j(0)}(0) = 1.$$

Таким образом, вычисление функций чувствительности для всего комплекса параметров системы (1) сводится к совместному интегрированию уравнений вида (3) для каждого параметра p_j ($j=1, \dots, m$) и модели объекта (1).

Поскольку параметры модели отличаются на несколько порядков, используются нормированные коэффициенты чувствительности:

$$S_j^i = \frac{\partial y_i(l)}{\partial p_j} \frac{p_j}{y_i} = s_j^i \frac{p_j}{y_i},$$

где S_j^i – нормированные коэффициенты чувствительности.

Математическая модель

Рассмотрим математическую модель трубчатого реактора для модельной реакции окисления ксилола до фталевого ангидрида [8], схему реакции которой упрощенно можно представить в следующем виде:

Последняя реакция учитывает образование в процессе химического превращения продуктов реакции (C): CO и CO₂. A – сырье, B – побочный продукт, C – целевой продукт.

Скорости реакций по компонентам имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} w_A &= (k_1 + k_3) \cdot m_A \cdot m_{O_2}, \\ w_B &= k_1 \cdot m_A \cdot m_{O_2} - k_2 \cdot m_B \cdot m_{O_2}, \\ w_C &= k_3 \cdot m_A \cdot m_{O_2} + k_2 \cdot m_B \cdot m_{O_2}. \end{aligned}$$

По внутренней трубе движется реакционная смесь, а по внешней противотоком поступает хладагент. Так как отношение длины реактора к внутреннему диаметру превышает 20 000, математическая модель составляется в предположении идеального вытеснения реакционного потока. Предположим, что все три реакции экзотермические, т.е. при превращении (расходе, получении) одного моля реагента образуется Q_i количество тепла, $i=1, \dots, 3$. Таким образом, в процессе получения веществ B и C в реакционной зоне имеются внутренние источники тепла. С учетом принятых допущений, уравнения, описывающие изменение концентраций и температур в зоне реакции и межтрубном пространстве можно представить в следующем виде [9]:

$$\begin{aligned} \frac{dx_B}{dl} &= \frac{\rho \cdot M}{m_{A_0} \cdot G} \cdot w_B = f_1, \\ \frac{dx_C}{dl} &= \frac{\rho \cdot M}{m_{A_0} \cdot G} \cdot w_C = f_2, \\ x_A &= \frac{m_{A_0} - m_A}{m_{A_0}}, x_B = \frac{m_B}{m_{A_0} - m_A}, x_C = \frac{m_C}{m_{A_0} - m_A}, \\ \frac{dT}{dl} &= \frac{\rho \cdot (-H_2)}{G \cdot c_p} \cdot w_B + \frac{\rho \cdot (-H_3)}{G \cdot c_p} \cdot w_C - \frac{4 \cdot K_T}{G \cdot c_p \cdot d} (T - T_x) = f_3, \\ \frac{dT_x}{dl} &= \frac{4 \cdot K_T}{G_x \cdot c_x} (T - T_x) = f_4, \\ k_i &= k_{i0} \cdot \exp\left(\frac{-E_i}{R \cdot T}\right), i = 1, \dots, 3, \\ x_A(0) &= m_{A_0}, x_B(0) = 0, x_C(0) = 0, T(0) = T_0, T_x(0) = T_{x0}, \end{aligned} \quad (4)$$

где C_A, C_B, C_C – концентрации веществ, об.доли; T – температура в зоне реакции, К; T_x – температура охлаждающего агента, К; ρ – плотность катализатора, кг/м³; G – поверхностная массовая скорость, кг/(м²·час); c_p – удельная массовая теплоемкость, ккал/(кг·К); l – текущая длина реакционной зоны, м; k_i – константа скорости i -ой реакции, л/(моль·час); k_{i0} – предэкспоненциальный множитель, л/(моль·час); R – универсальная газовая постоянная, ккал/(моль·К); E_i – энергия активации i -ой реакции, ккал/моль; H_2, H_3 – тепловые эффекты реакций, ккал/кмоль; d – диаметр реактора, м; K_T – коэффициент теплопередачи, ккал/(м²·час·К); M – молярная масса, m_A, m_B, m_C, m_{O_2} – молярные доли соответствующих веществ.

На рис. 1 приведены температурные профили для трубчатого реактора окисления ксилола до фталевого ангидрида, соответствующие различным значениям начальной температуры. Как видно из графика, в области входных значений 650–652 К температурный профиль реактора имеет очень высокую чувствительность (изменение начальной температуры всего на 2 К приводит к росту максимальной температуры в реакторе на 15 К).

Рис. 1. профили температур для трубчатого реактора окисления ксилола до фталевого ангидрида: 1 – $T_0 = 630$, 2 – $T_0 = 640$, 3 – $T_0 = 650$, 4 – $T_0 = 652$.

Результаты и их обсуждение

В качестве параметров, по которым исследуют чувствительность при анализе химических реакторов, могут быть выбраны кинетические константы, конструктивные параметры реактора (например, его диаметр), начальные значения режимных переменных (температура и концентрация), коэффициент теплопередачи, температура хладагента и т.п. Исследование функций чувствительности по этим параметрам позволяет классифицировать параметры по степени их влияния на режимные переменные (концентрацию и температуру).

Исследуем параметрическую чувствительность температуры по параметрам $G, d, T_0, T_{x0}, m_A, m_{O_2}$. Выпишем систему обыкновенных дифференциальных уравнения для вычисления функций чувствительности $\partial x_B / \partial G$.

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dl} \left(\frac{\partial x_B}{\partial G} \right) &= \frac{\partial f_1}{\partial x_B} \frac{\partial x_B}{\partial G} + \frac{\partial f_1}{\partial x_C} \frac{\partial x_C}{\partial G} + \frac{\partial f_1}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial G} + \frac{\partial f_1}{\partial T_x} \frac{\partial T_x}{\partial G} + \frac{\partial f_1}{\partial G}, \\
\frac{d}{dl} \left(\frac{\partial x_C}{\partial G} \right) &= \frac{\partial f_2}{\partial x_B} \frac{\partial x_B}{\partial G} + \frac{\partial f_2}{\partial x_C} \frac{\partial x_C}{\partial G} + \frac{\partial f_2}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial G} + \frac{\partial f_2}{\partial T_x} \frac{\partial T_x}{\partial G} + \frac{\partial f_2}{\partial G}, \\
\frac{d}{dl} \left(\frac{\partial T}{\partial G} \right) &= \frac{\partial f_3}{\partial x_B} \frac{\partial x_B}{\partial G} + \frac{\partial f_3}{\partial x_C} \frac{\partial x_C}{\partial G} + \frac{\partial f_3}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial G} + \frac{\partial f_3}{\partial T_x} \frac{\partial T_x}{\partial G} + \frac{\partial f_3}{\partial G}, \\
\frac{d}{dl} \left(\frac{\partial T_x}{\partial G} \right) &= \frac{\partial f_4}{\partial x_B} \frac{\partial x_B}{\partial G} + \frac{\partial f_4}{\partial x_C} \frac{\partial x_C}{\partial G} + \frac{\partial f_4}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial G} + \frac{\partial f_4}{\partial T_x} \frac{\partial T_x}{\partial G} + \frac{\partial f_4}{\partial G}, \\
\frac{\partial x_B}{\partial G} \Big|_{l=0} &= \frac{\partial x_C}{\partial G} \Big|_{l=0} = \frac{\partial T}{\partial G} \Big|_{l=0} = \frac{\partial T_x}{\partial G} \Big|_{l=0} = 0.
\end{aligned} \quad (5)$$

Коэффициенты чувствительности вычислялись при помощи численного интегрирования уравнений (4) совместно с системой (5) в Matlab методом Гира. Соответствующие системы дифференциальных уравнений для других параметров составляются аналогично.

На рис. 2 приведен график изменения коэффициентов чувствительности режимной переменной T по параметрам G , d , T_0 , m_A , m_{O_2} по длине реактора. Как можно видеть из приведенных кривых, коэффициенты чувствительности значительно меняются по длине, некоторые из них даже меняют знак (для начальной температуры). Этим, в частности, можно объяснить трудности, с которыми приходится сталкиваться при решении задачи идентификации кинетических параметров. Максимальная чувствительность для всех параметров достигается в области температур, соответствующих перегибу в температурном профиле. Такой характер изменения чувствительности достаточно типичен для трубчатых реакторов и должен учитываться при построении их систем регулирования. Также был проведен анализ чувствительности температуры к начальной температуре охлаждающего агента T_{x0} , но не был приведен на рис. 2 поскольку значения коэффициента чувствительности в десятки раз выше в области перегиба температурного профиля.

Рис. 2. Изменение коэффициента чувствительности температуры в реакторе к параметрам: 1 — T_0 , 2 — m_A , 3 — m_{O_2} , 4 — G , 5 — d .

Факт высокой чувствительности режимных переменных к варьированию входных значений в

начале реакционной зоны показывает, что необходимо располагать максимально точными данными относительно входных значений переменных. Таким образом, при управлении реактором необходимо иметь в виду, что малые возмущения начальной температуры реакционной зоны и начальной температуры охлаждающего агента, могут привести к быстрому и значительному росту реакционной температуры.

Область значений коэффициентов чувствительности при варьировании внутреннего диаметра реактора всегда отрицательна. Это необходимо учитывать при проектировании трубчатого реактора.

Выводы

С помощью математической модели трубчатого реактора окисления ксилола до фталевого ангидрида определены наиболее чувствительные параметры к температуре реакционной зоны. Установлено, что малые возмущения начальной температуры реакционной зоны и начальной температуры охлаждающего агента, могут привести к быстрому и значительному росту реакционной температуры.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №19-37-60003.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вольтер Б. В., Сальников И. Е. Устойчивость режимов работы химических реакторов. М.: Химия, 1981. 200 с.
2. Софиев А. Э., Янкина И. А. // Применение математического моделирования для построения алгоритмов пуска и противоаварийной защиты химических реакторов. Вестник ТГТУ. 2011. Т. 17. №1. С. 17–23.
3. Nurislamova L. F., Gubaydullin I. M. // Mechanism reduction of chemical reaction based on sensitivity analysis: development and testing of some new procedure. Journal of Mathematical Chemistry, 2017. 55(9). Pp. 1779–1792.
4. Safiullina L. F., Gubaydullin I. M. // Numerical analysis of parameter identifiability for a mathematical model of a chemical reaction. International Journal of Engineering Systems Modelling and Simulation. 2020. Vol. 11. No. 4.
5. Гончаренко М. В., Софиев А. Э., Случ И. И. // Параметрическая чувствительность трубчатого реактора полимеризации. Теоретические основы химической технологии. 1986. Т. XX. №2. С. 169–176.
6. Таха Х. Введение в исследование операций. М.: Мир, 2005. 912 с.
7. Нурисламова Л. Ф. Разработка компактной кинетической модели пиролиза пропана методами анализа чувствительности: дис. ... канд. физ.-мат. наук. Уфа, 2015. 118 с.
8. Dunn J., Heinzle E., Prenosil E. J. Chemical Engineering Dynamics Modelling with PC Simulation. Wiley-VCH, 1994. 700 p.
9. Математические методы в технических расчетах: учеб. пособие / Е. Н. Малыгин. Тамбов: изд-во ГОУ ВПО ТГТУ, 2010. 80 с.

Поступила в редакцию 27.05.2021 г.

STUDY OF THE PARAMETRIC SENSITIVITY OF TUBULAR REACTORS

© L. F. Safiullina^{1*}, I. M. Gubaydullin²¹Bashkir State University

32 Zaki Validi Street, 450076 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

²Institute of Petrochemistry and Catalysis, Ufa Federal Research Center of RAS
131 Oktyabrya Avenue, 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

*Email: nurislamova_lf@mail.ru

When carrying out exothermic reactions in tubular reactors with external heat exchange, as is known, a problem arises associated with parametric sensitivity. The main task considered in the study of sensitivity is to analyze the effect of small changes in design parameters and external conditions on the operating mode of the reactor. In this work, using the example of the oxidation reaction of xylene to phthalic anhydride, the most influential technological parameters of a tubular reactor are determined. A mathematical model of the reaction is constructed, which describes the dynamics of a tubular reactor using the equations of material and heat balance. The parametric sensitivity of the reaction zone temperature was studied in terms of the parameters G (surface mass velocity), d (reactor diameter), T_0 (initial temperature), T_{x0} (initial temperature of the cooling agent), m_A (molar fractions of raw materials), and m_{O_2} (molar fractions of initiator). The maximum sensitivity for all parameters is achieved in the temperature range corresponding to the inflection in the temperature profile. This character of the sensitivity change is quite typical for tubular reactors and should be taken into account when constructing their control systems. The fact of the high sensitivity of the operating variables to the variation of the input values at the beginning of the reaction zone shows that it is necessary to have the most accurate data on the input values of the variables. When controlling the reactor, it is necessary to keep in mind that small perturbations of the initial temperature of the reaction zone and the initial temperature of the cooling agent can lead to a rapid and significant increase in the reaction temperature.

Keywords: sensitivity analysis, parametric analysis, reactor model.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

1. Voltaire B. V., Sal'nikov I. E. Ustoichivost' rezhimov raboty khimicheskikh reaktorov [Stability of operating modes of chemical reactors]. Moscow: Khimiya, 1981.
2. Sofiev A. E., Yankina I. A. Primenenie matematicheskogo modelirovaniya dlya postroeniya algoritmov puska i protivovariinoy zashchity khimicheskikh reaktorov. Vestnik TGTU. 2011. Vol. 17. No. 1. Pp. 17–23.
3. Nurislamova L. F., Gubaydullin I. M. Mechanism reduction of chemical reaction based on sensitivity analysis: development and testing of some new procedure. Journal of Mathematical Chemistry, 2017. 55(9). Pp. 1779–1792.
4. Safiullina L. F., Gubaydullin I. M. Numerical analysis of parameter identifiability for a mathematical model of a chemical reaction. International Journal of Engineering Systems Modelling and Simulation. 2020. Vol. 11. No. 4.
5. Goncharenko M. V., Sofiev A. E., Sluch I. I. Parametricheskaya chuvstvitel'nost' trubchatogo reaktora polimerizatsii. Teoreticheskie osnovy khimicheskoy tekhnologii. 1986. T. XX. No. 2. Pp. 169–176.
6. Takha Kh. Vvedenie v issledovanie operatsii [Introduction to operation studies]. Moscow: Mir, 2005.
7. Nurislamova L. F. Razrabotka kompaktnoy kineticheskoy modeli piroliza propana metodami analiza chuvstvitel'nosti: dis. ... kand. fiz.-mat. nauk. Ufa, 2015.
8. Dunn J., Heinze E., Prenosil E. J. Chemical Engineering Dynamics Modelling with PC Simulation. Wiley-VCH, 1994.
9. Matematicheskie metody v tekhnicheskikh raschetakh: ucheb. posobie [Mathematical methods in technical calculations: textbook] / E. N. Malygin. Tambov: izd-vo GOU VPO TGTU, 2010.

Received 27.05.2021.