

УДК 519.682:681.3.06

**Колпаков В.В.**

Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут". Україна, Київ

#### АСПЕКТИ КОНТРОЛЮ ТЕМПЕРАТУРНОГО ПОЛЯ ВЗДОВЖ РЕАКЦІЙНОЇ ЗОНИ КОНВЕРТОРІВ У РЕЖИМАХ ЗМІНИ НАВАНТАЖЕННЯ

##### Анотація

*Розглянуто особливості поведінки температурного поля уздовж реакційної зони каталітичного риформінгу та аспекти використання моделі динаміки взаємодії концентраційного та температурного полів. Зроблено висновок про можливість контролю розповсюдження температурних хвиль уздовж реакційної зони конверторів великої потужності. Проаналізовано можливість управління зміною навантаження технологічного процесу з метою формування заданого температурного поля. Результати досліджень запропоновано до впровадження з метою підвищення ефективності систем управління конверторами метану великої потужності у режимах зміни навантаження.*

##### Abstract

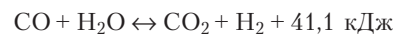
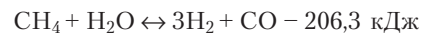
*The peculiarity of temperature field behavior along reaction zone of catalytic reforming are considered. The peculiarity of concentration and temperature field elaboration dynamic model for*

*control system used are considered too. A possibility of temperature field control are analyzed. Investigation results have be used for more efficiently of catalytic reforming control system.*

Головною відзнакою систем зміни навантаження каталітичних трубчатих реакторів є можливе формування температурних та концентраційних хвиль уздовж реакційної зони, як по просторовій, так і по часовій координаті [1, 6, 7, 9]. Особливо ця відзнака ускладнює управління екзотермічними реакціями та є також актуальною для комбінованих реакційних процесів де до складу системи рівнянь опису конверсії входить комплекс ендотермічних та езотермічних реакцій. Квазістаціонарний режим конверсії характеризується оптимальним температурним профілем уздовж реакційної зони [1], а перехід на новий режим навантаження за сировиною призводить до неминучої зміни цього профілю. Кожний з формованих при зміні навантаження профілів температури впливає на активність каталізатора

уздовж труби і, як наслідок, на ефективність проведення реакційного процесу. Більш того, зміни навантаження призводять до можливості виникнення декількох стаціонарних станів реакційного процесу уздовж реакційної зони трубчатого реактора, а також появи температурної хвилі з максимумом, достатнім для випалювання каталізатора [2], або формування неоднорідності його активності уздовж реакційної зони. Інтуїтивне формування нового профілю можна пояснити дрейфом поглинання теплоти ендотермічної складової і коливань виділення теплоти екзотермічної складової циклу реакцій реагуючого потоку уздовж реакційної зони. Зниження активності каталізатора призводить, при сталості робочих умов проведення технологічного процесу, до зниження ступеню перетворення реагентів на виході з реактора, зниження виробничих потужностей та підвищення собівартості одиниці продукції. Оскільки режимні змінні (температура, парціальний тиск реагентів і продуктів, швидкості подачі навантаження, час перебування реакційної суміші та ін.) впливають на швидкість протікання основних реакцій і реакції дезактивації, то вони можуть бути використані в якості керуючих змінних, що компенсують зниження активності каталізатора і забезпечують підтримку на виході реакційної зони постійних значень конверсії [1–5]. При цьому процес хімічного перетворення з метою отримання готового продукту може здійснюватися безупинно. Управління зміною навантаження технологічного процесу з метою підвищення ефективності використання каталізатора стає вельми актуальною задачею в умовах несталого постачання сировини, енергоносіїв та флуктуацій збуту готової продукції. Необхідність зміни навантаження технологічного обладнання за зовнішніх ринкових умов розглядається у роботі синтезу управління навантаженням конверторів метану, як відправна точка формування схем навантаження з метою оптимізації технічних характеристик обладнання, локальної потужності технологічної ланки виробництва та зниження собівартості одиниці продукції. Критерій управління і теоретичні передумови побудови системи управління подібними процесами були наведені в роботі [3]. Взаємний вплив температури і концентрації було враховане у моделі динаміки трубного реактора й описано в роботі [4]. У [6] була використана гетерогенна модель реактора ідеального витиснення для моделювання і синтезу управління адіабатичним реактором. Автори зазначеної роботи лінеаризували динамічні рівняння навколо заданого стаціонарного стану і формували передатну функцію, зв'язуючи відхилення температури і хімічного складу з вхідними параметрами технологічного процесу. У роботах

[3, 7, 8] було проаналізовано взаємозв'язок між розповсюдженням хвиль температури і концентрації для управління температурою і концентрацією шляхом введення вторинного потоку реагентів у проміжний перетин реактора. Найбільш розповсюдженою і найбільш дослідженою схемою управління каталітичними процесами з дезактивуючим каталізатором є зміна в часі температури процесу [3, 5, 6, 8], орієнтована на підтримку постійної конверсії реагентів. Значно менше інформації мається в літературі щодо схеми використання зміни навантаження, яка б забезпечила при незмінному температурному режимі постійний ступінь перетворення на виході з каталітичного шару [5, 8]. Процес паровуглекислотної конверсії природного газу отримують відповідно до реакцій:



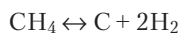
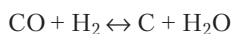
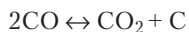
Головною відзнакою технологічного процесу конверсії метану у виробництві окису вуглецю є необхідність підтримки константи рівноваги процесу  $K_p(T_k)$  у межах максимального виходу окису вуглецю.

$$K_p(T_h) = \frac{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]}{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

Задачею досліджень був аналіз недоліків та побудова можливих систем контролю та керування процесом конверсії з використанням для прогнозу поведінки температурної хвилі імітаційної математичної моделі. Під час досліджень аналізувалася процедура змін температури і швидкості подачі навантаження, при яких забезпечується мінімізація питомої собівартості на виході з печі.

Процес, що було розглянуто, здійснюється на Ni-каталізаторі за подачі газової суміші у вертикальні реакційні труби печі риформінгу при температурі газу на виході з реакційної зони у діапазоні 700–900°C. Тепло, необхідне для конверсії, утворюється завдяки спалюванню природного газу у краплинних безполум'яних пальниках, що розташовані для забезпечення рівномірного підігріву, по висоті реакційної зони у декількох ярусах. Продуктивність пальників регулюється зміною паливного газу у колекторі перед пальниками. Наявність двоокису вуглецю у вихідній газовій суміші знижує співвідношення водню до окису вуглецю у конвертованому газі та зменшує споживання природного газу на процес, а також зменшує мінімально припустимі співвідношення пару до вуглецю при температурі більше 700–730°C. Якщо знижена активність каталізатора, процес ведеться при підвищених температурах газу на виході, а двоокис вуглецю зменшує

тенденцію утворення вуглецю. При використанні нового каталізатора, на якому необхідні умови на вході з реакційних труб можуть бути досягнуті при більш низьких температурах, необхідно, для запобігання виділенню вуглецю у верхніх більш прохолодних ділянках труб, підтримувати збільшене співвідношення пари до вуглецю. Склад газу на виході з печі риформінгу визначається станом рівноваги на виході з реакційних труб. Проте на виході з печі риформінгу співвідношення водню до окису вуглецю та залишкового метану треба підтримувати на заданому співвідношенні з метою формування необхідної кількості окису вуглецю та забезпечення стабільної роботи установки розподілу газів. Для підтримки заданого складу газів, необхідно підтримувати співвідношення газових потоків на вході до реактора. Занадто високе співвідношення пару до вуглецю збільшує співвідношення водню до окису вуглецю на виході з печі, що приводить до перевантаження системи охолодження газів та може викликати порушення роботи установки розподілу отриманої газової суміші на фракції. Зниження співвідношення пару до вуглецю та неадекватний температурний режим може привести до виділення на каталізаторі вуглецю відповідно реакціям:



Нааявність двоокису вуглецю у вихідній газовій суміші знижує співвідношення водню до окису вуглецю у конвертованому газі, зменшує споживання природного газу на процес, а також зменшує мінімально припустимі співвідношення пару до вуглецю при температурі у діапазоні 600–700°C.

Математична модель процесу для імітації поведінки температурного поля уздовж реакційної зони являла систему рівнянь, що об'єднала:

- зміну тиску уздовж реакційної зони;
- зміну концентрації  $i$ -й компоненти реакційного процесу по довжині реакційної зони;
- зміну температури реакційної газової суміші уздовж реакційної зони;
- зміну температури реакційної газової суміші за часом.

Перевірка математичної моделі на адекватність проводилась з використанням методів математичної статистики на матеріалі режимів функціонування печі риформінгу у виробництві оцтової кислоти. Для визначення температури полум'я пальників використовувались дані датчика концентрації кисню в газах, що відходять. Результати вимірів  $\text{O}_2$  формували масив концентрацій з інтервалом 15 с. Температура реакційної газової суміші контролювалася термопарою на виході з

реакційних труб з інтервалом 10 с. Температура стінок реакційних труб контролювалася пірометрами з інтервалом 300 с у чотирьох рівновіддалених крапках по ходу газового потоку. Контроль складу конвертованого газу по процентному співвідношенню компонентів здійснювався лабораторним шляхом з інтервалом 30 хв.

Адекватність математичної моделі аналізувалася за критеріями статистичного аналізу по трьох напрямках:

- адекватність математичної моделі функції температурного профілю;
- адекватність моделювання кінцевої температури;
- адекватність моделювання екстремумів температурного профілю.

Перевірка на адекватність отриманої функції температурного профілю, як функції зафіксованого пірометрами випромінювання у вузлових крапках безрозмірної довжини реакційної зони аналізувалася за порівнянням дисперсій двох варіаційних рядів з використанням критерію Фишера. Гіпотеза адекватності моделі за кінцевою температурою реакційної газової суміші на виході з конвертора оцінювалася як за критерієм Стьюдента. За цим же критерієм оцінювалася гіпотеза адекватності моделі у вузлових точках вимірювання температурного максимуму. Ступінь завульговування каталізатора аналізувалися за тестовими таблицями виробника.

Максимальна відносна похибка розподілу температури у подовжньому напрямку реакційних труб по відношенню до експериментальних даних складає 3,8%.

У якості прототипів побудови системи контролю і управління було розглянуто діючі на виробництві способи:

1. спосіб управління процесом конверсії шляхом регулювання температури на виході печі, зміною подачі палива та контролю перепаду тиску на вході та виході радіальної зони, витрат сировини на вході у конвекційну зону;

2. спосіб автоматичного управління процесом шляхом стабілізації температури продукту, що нагрівається, зміною подачі палива до печі та регулюванню перепаду тиску в конвекційній зоні за рахунок зміни витрат димових газів на виході з печі.

3. спосіб автоматичного управління процесом шляхом стабілізації температури на виході печі зміною подачі палива до печі та витрат димових газів на виході з печі за рахунок керування перепадом тиску димових газів в залежності від витрат палива та сировини на вході конвекційної зони.

Вищезазначені способи надають можливість підтримувати заданий температурний режим у кінцевій точці готового продукту. Нажаль жоден з наведених способів не може протидіяти хвильовій

зміні температурного поля уздовж реакційної зони при зміні режимів навантаження за сировиною і енергоносіями.

Найбільш наближеним до реалізації задачі підтримки заданого температурного профілю уздовж реакційної зони є спосіб автоматичного управління тепловим режимом печі шляхом подачі палива в залежності від кінцевої температури продукту, який відрізняється додатковим перерозподілом палива по зонах обогріву в залежності від тиску у точці розподілу палива і коррекцією обсягу палива за обсягом витрат сировини. За цим способом піч розглядається, як об'єкт з розповсюдженими параметрами, а сама система управління підтримує температуру заданого оптимального профілю уздовж реакційної зони. Нажаль, цей спосіб не надає можливості нівелювати наслідки розповсюдження температурної хвилі, яка була обумовлена зміною навантаження, бо швидкість розповсюдження температурного поля за рахунок реакційного процесу значно вища ніж процесу розігріву реакційних труб печі. Іншими словами, спосіб може реалізувати оптимальний профіль температури уздовж реакційної зони лише після проходження температурної хвилі.

В основу розробки нової системи контролю та управління, що використовує наведену модель, поставлено задачу вдосконалення управління за рахунок підвищення ефективності роботи печі у режимах широкого діапазону зміни навантаження за сировиною та енергоносіями, як за якістю так і за обсягом. Вирішення задачі може бути досягнуто шляхом розрахунку за моделлю можливого екстремуму температурної хвилі та нівелювання розповсюдження температурного екстремуму уздовж реакційної зони за рахунок обмеження разової зміни та часовою витримки навантаження до значення, яке формує температурну хвилю з небезпечним екстремумом. Перехід на нове навантаження пропонується здійснювати послідовно, з витримкою у часі найбільших можливих на час розрахунку безпечних витрат сировини до моменту проходження температурної хвилі та стабілізації температурного поля у прошарку каталізатора.

#### Висновки

1. Розглянуті передумови побудови математичної моделі температурного поля уздовж реакційної зони каталітичного риформінгу у виробництві окису вуглецю визначають доцільність дослідження взаємозв'язку температурної і концентраційної хвилі уздовж реакційної зони конвертора з метою побудови систем контролю і управління процесом конверсії.

2. Розроблена математична модель дозволяє імітувати температурні профілі уздовж реакційної

зони і прогнозувати поведінку температурного поля і концентрацію реагуючих потоків на виході реакційної зони. Максимальна відносна похибка розподілу температури у подовжньому напрямку реакційних труб по відношенню до експериментальних даних складає 3,8%.

3. Розроблена математична модель формує базу для побудови та удосконалення систем контролю і управління процесом конверсії метану у режимах зміни навантаження.

Дослідження було виконано у рамках календарного плану робіт теми № 2284п "Розробка системи оптимального управління конверторами природного газу великої потужності в умовах збурень навантажень".

#### Література

1. *Control of temperature peaks in adiabatic fixed-bed tubular reactor.* Giger G.K., Matharasan R., Coughanover D. R. "Ind. And Eng. Chem. Fundam.", 1981,19, №4, 389–396.

2. *Examination of model for a asicilating heterogeneously catalyzed reactions.* Lynch D.T., Wanke S.E. "Con. J. Chem. Eng.",1981, 59 №6. 766–770.

3. *Кваско М.З., Жученко А.І., Колпаков В.В., Рязанцев М.І.* Система управління температурними та концентраційними хвилями уздовж реакційної зони каталітичних трубчатих реакторів в умовах зміни навантаження за сировиною та несталого постачання енергоносіїв// Матеріали Шостої Промислової міжнародної науково-технічної конференції "Ефективність реалізації наукового, ресурсного і промислового потенціалу в сучасних умовах". Славськo, 2006.

4. *Development and verification of a simulation model for nonisothermal water-gas shift reactor* Keiski R.L., Salmi T. Pohjola J. //Chem. Eng. J. — 1992. — 48, N1. — С. 17–29. — Англ.

5. *Коваленко В.С., Тривайло М.С., Колпаков В.В., Анхель Р. Гонзалес (CU), Анхель Ф. Фалкон (CU), Анхель М/ Дельфрадес (CU).* "Пристрій для піролізу вуглеводнів" Деклараційний патент України на корисну модель U200604059.// Бюл. № 9, 2006.

6. *Жученко А.И., Колпаков В.В., Жученко А.А.* Оценка поведения температурного поля вдоль реакционной зоны каталитического риформинга в производстве окиси углерода. 15-та міжнародна конференція з автоматичного управління. Автоматика-2008. 23–26 вересня 2008 р. м. Одеса. — С. 34–36.

7. *Жученко А.І., Колпаков В.В., Рязанцев М.І., Жученко О.А.* "Розробка стратегій дезактивації каталізатора в умовах промислової конверсії метану з метою отримання окису вуглецю." Тези доповідей Першої науково-практичної конференції Комп'ютерне моделювання в хімії та технологіях. Черкаси, 2008. — С. 213–216.