

Michał LEWAK, Eugeniusz MOLGA

e-mail: m.lewak@ichip.pw.edu.pl

Wydział Inżynierii Chemicznej, Politechnika Warszawska, Warszawa

Problemy bezpieczeństwa procesowego w zbiornikowych reaktorach z mieszadłem

Wstęp

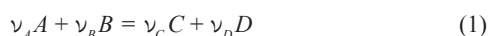
Prowadzenie egzotermicznych reakcji chemicznych w skali przemysłowej niesie ze sobą duże ryzyko utraty kontroli termicznej nad procesem (*thermal runaway*). Zjawisko utraty kontroli stanowi spore zagrożenie dla środowiska i dla bezpieczeństwa ludzi, i jak wynika z dostępnej literatury [1], dotyczy szczególnie procesów prowadzonych w reaktorach o działaniu okresowym i półokresowym. Podstawową metodą zapobiegania utracie kontroli termicznej w reaktorach chemicznych jest prowadzenie procesu według bezpiecznej trajektorii temperatury.

Celem prezentowanej pracy było opracowanie i weryfikacja uniwersalnego kryterium bezpiecznej pracy reaktorów o działaniu okresowym i półokresowym. Kryterium to umożliwia wskazanie bezpiecznych parametrów operacyjnych reaktorów zbiornikowych z mieszadłem i płaszczem chłodzącym (lub węzownicą), w których prowadzone są silnie egzotermiczne, homogeniczne reakcje przebiegające w fazie ciekłej. Dodatkową zaletą opracowanego kryterium, mającą istotne znaczenie w praktyce przemysłowej, jest fakt, że do wyznaczenia bezpiecznych warunków pracy reaktora z udziałem tego kryterium nie jest konieczna dokładna znajomość mechanizmów i kinetyki prowadzonych reakcji. Do efektywnego stosowania tego kryterium wymagane są jedynie podstawowe informacje dotyczące reakcji (ciepło reakcji, energia aktywacji, właściwości fizykochemiczne układu) oraz dane dotyczące warunków chłodzenia reaktora (współczynnik przenikania ciepła w warunkach prowadzenia procesu oraz powierzchnia wymiany ciepła).

Zakres pracy obejmował stworzenie modelu reaktora oraz wykonanie obliczeń modelowych mających na celu wyznaczenie wykresów granicznych, na podstawie których opracowano kryterium bezpieczeństwa. Wykonano również serię badań doświadczalnych mających na celu weryfikację opracowanego kryterium. Do badań doświadczalnych wybrano reakcje hydrolizy bezwodnika octowego. Reakcja ta jest dostatecznie reprezentatywna dla grupy homogenicznych silnie egzotermicznych reakcji prowadzonych w fazie ciekłej, dla których mogą pojawiać się problemy utraty kontroli termicznej.

Model matematyczny reaktora

Dla reakcji drugorzędowej o następującym równaniu stechiometrycznym:



sformułowano model matematyczny reaktora o działaniu półokresowym. W rozważanym przypadku, na początku procesu n_{Bo} moli substratu B znajduje się w reaktorze, natomiast stechiometryczna ilość substratu A jest dozowana w czasie t_D ze stałą szybkością objętościową Φ_{VA} . Model ten wyprowadzono dla stałej temperatury czynnika chłodzącego – T_C , zakładając ponadto: – idealne wymieszanie zawartości reaktora, – zerowy efekt ciepły mieszania dodawanego substratu z mieszaniną reakcyjną, – stałą szybkość dozowania substratu, – addytywność objętości.

Na model reaktora składają się następujące równania bilansowe:

$$\frac{dV}{dt} = \Phi_{VA} \quad (2)$$

$$\frac{dn_A}{dt} = \Phi_{VA} c_{AD} - \frac{\nu_A}{\nu_B} r_B V \quad (3)$$

$$\frac{dn_B}{dt} = -r_B V \quad (4)$$

$$\frac{d}{dt}(V\rho c_P T) = \Phi_{VA} c_{AD} \rho_A c_{PA} (T_D - T) + (-\Delta H_B r_B V) - UA(T - T_C) \quad (5)$$

gdzie V jest aktualną objętością cieczy w reaktorze, n_A i n_B – aktualne ilości moli reagentów A i B, w reaktorze, c_{AD} – stężenie substratu A w dozowanym strumieniu, r_B – aktualna szybkość konwersji substratu B, ΔH_B – ciepło reakcji, T – aktualna temperatura mieszaniny reakcyjnej, T_D – temperatura dozowanego strumienia reagenta, ρ – gęstość, c_P – molowe ciepło właściwe, U – współczynnik przenikania ciepła w układzie mieszanina reakcyjna – ciecz chłodząca, A – aktualna powierzchnia wymiany ciepła.

Układ równań (2–5) rozwiązywano numerycznie po wprowadzeniu bezwymiarowej temperatury i czasu: $\Gamma = T/T_R$ i $\theta = t/t_D$ oraz stopnia przereagowania substratów ζ_A i ζ_B :

$$\zeta_A = \frac{\Phi_{VA} c_{AD} - n_A}{\Phi_{VA} c_{AD}}, \quad \zeta_B = \frac{n_{Bo} - n_B}{n_{Bo}} \quad (6, 7)$$

gdzie T_R jest temperaturą odniesienia, natomiast dla każdego $t \geq t_D$ (czyli $\theta \geq 1$) w równaniu (6) $t = t_D$.

Dodatkowo, w celu łatwego uogólnienia uzyskiwanych wyników oraz porównywania właściwości analizowanych układów, równania modelowe przekształcono wprowadzając następujące parametry bezwymiarowe:

$$\varepsilon = \frac{\Phi_{VA} t_D}{V_{Bo}}, \quad R_H = \frac{(\rho c_P)_{AD}}{(\rho c_P)_{Bo}}, \quad Da = k(T_R) c_{Bo} t_D \quad (8-10)$$

$$\gamma = \frac{E}{RT_R}, \quad \Delta\gamma_{ado} = \frac{(-\Delta H_B n_{Bo})}{(V\rho c_P)_{Bo} T_R}, \quad Co = \frac{(UA)_o t_D}{\varepsilon (V\rho c_P)_{Bo}} \quad (11-13)$$

gdzie $k(T_R)$ to stała szybkości rozważanej reakcji w temperaturze odniesienia, E – energia aktywacji tej reakcji.

Należy zauważyć, że chociaż przedstawiony model wyprowadzono dla reaktora o działaniu półokresowym, to może on być stosowany również do opisu pracy reaktorów o działaniu okresowym, ponieważ reaktory te można traktować jak reaktory półokresowe z odpowiednio krótkim czasem dozowania t_D .

Dynamiczne zachowania reaktora

Na dynamiczne zachowania reaktora wpływa przyjęty sposób prowadzenia procesu – tj. stała temperatura cieczy chłodzącej T_C . Metoda taka stosowana jest najczęściej w warunkach przemysłowych, ponieważ nie wymaga stosowania skomplikowanych i kosztownych układów do kontroli i sterowania temperaturą cyrkulującej w płaszczu reaktora cieczy chłodzącej. Chwilowa temperatura mieszaniny reakcyjnej jest w takich warunkach wypadkową szybkości konwersji substratów i szybkości chłodzenia zawartości reaktora.

Wyniki przeprowadzonych symulacji wskazują, że dla układu o zadanych właściwościach (stałe kinetyczne, ciepło reakcji, konfiguracja układu chłodzenia) parametrami operacyjnymi istotnymi dla bezpieczeństwa procesowego (a jednocześnie wpływającymi na efektywność działania reaktora) są: szybkość dozowania substratu (czyli czas dozowania – t_D) oraz temperatura cieczy chłodzącej – T_C .

Na rys. 1 przedstawiono zależności temperatury w reaktorze od bezwymiarowego czasu prowadzenia procesu, uzyskane dla różnych wartości temperatury T_C . Pozostałe dane charakteryzujące badany proces podano w opisie rysunku. Na wykresie tym wyróżnić można trzy podstawowe typy zachowania reaktora, które scharakteryzowano szczegółowo w tab. 1.

Tab. 1. Typy dynamicznego zachowania reaktora w zależności od temperatury T_C

Typ zachowania reaktora	Opis
Niedostateczne podgrzanie (NP) $T_C = 300$ K	Proces bezpieczny ale nieefektywny: – niska temperatura, – mały stopień przereagowania
Utrata kontroli (UT) $T_C = 310$ K	Proces niebezpieczny: – wysoka temperatura może spowodować reakcje rozkładu (wybuch)
Efektywne i bezpieczne (EB) $T_C = 330$ K	Proces bezpieczny i efektywny: – kontrolowana temperatura, – duży stopień przereagowania

Kryterium bezpieczeństwa reaktora

Zależności przedstawione na rys. 1, są podstawą wyboru bezpiecznej, a jednocześnie efektywnej, trajektorii prowadzenia procesu oraz stały się podstawą opracowania ogólnego kryterium bezpieczeństwa. Kryterium to, zaproponowane dla reakcji prowadzonych w układach ciecz-ciecz [2], zastosowano również do opisu homogenicznych reakcji prowadzonych w fazie ciekłej. Istotą tego kryterium są tak zwane wykresy graniczne [3].

Wykresy graniczne uzyskuje się porównując rzeczywisty przebieg temperatury w reaktorze z optymalną wartością temperatury [2]:

$$T_{ia} = T_C + \frac{1.05 \Delta \gamma_{ado} T_R}{\varepsilon [R_H + Co(1 + \varepsilon \theta)]} \quad (14)$$

Temperatura T_{ia} jest uzyskiwana w reaktorze wtedy, gdy szybkość dozowania równa jest szybkości konwersji substratów, a więc nie ma niebezpiecznej akumulacji jednego z substratów w układzie.

Porównując maksymalną temperaturę reaktora uzyskaną z symulacji z wartością temperatury optymalnej T_{ia} , można stwierdzić, że istnieją dwa graniczne zestawy danych charakteryzujących właściwości układu oraz warunki prowadzenia procesu, dla których temperatury te są sobie równe. Te zestawy danych wyznaczają na tzw. wykresie granicznym obszar utraty kontroli termicznej. Wykres ten wykonywany jest w specjalnym układzie współrzędnych Ry vs. Ex , gdzie liczby Ry oraz Ex są definiowane następująco [3]:

– egzotermiczność

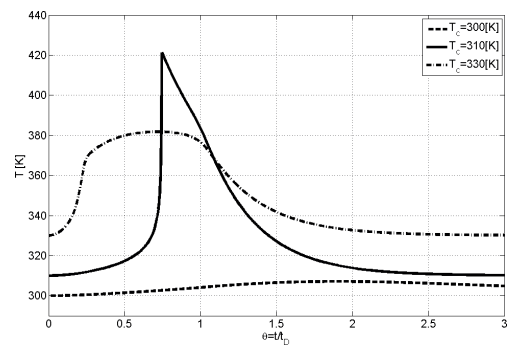
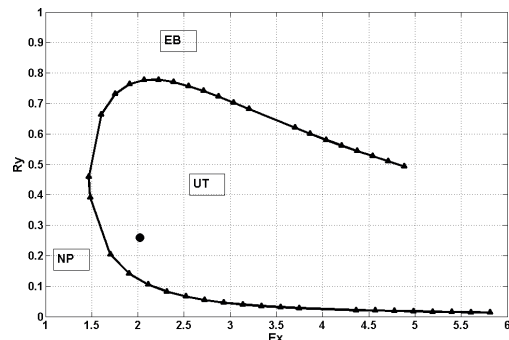
$$Ex = \frac{\Delta \gamma_{ado} \gamma}{T_C^2} \frac{T_R^2}{\varepsilon (R_H + Co)} \quad (15)$$

– reaktywność

$$Ry = \frac{\frac{\nu_A}{\nu_B} Da(T_C)}{\varepsilon (R_H + Co)} \quad (16)$$

Typowy wykres graniczny uzyskany dla określonych wartości parametrów R_H oraz Co przedstawiono na rys. 2. Na wykresie tym można łatwo określić obszar, w którym należy spodziewać się utraty kontroli termicznej (UT), obszar niedostatecznego podgrzania reaktora (NP) oraz obszar efektywnego i bezpiecznego prowadzenia procesu (EB). Jak już wspomiano, istotną cechą kryterium bezpieczeństwa wykorzystującego wykresy graniczne, jest możliwość określenia bezpiecznych warunków prowadzenia reakcji bez konieczności prowadzenia szczegółowych badań kinetycznych. Cecha ta stanowi o szczególnej przydatności tego kryterium w praktyce przemysłowej. Szczegółową procedurę postępowania przedstawiono w pracy [3], wskazując, że metoda wymaga wyznaczenia jedynie wartości stałej szybkości w jednej temperaturze odniesienia T_R oraz energii aktywacji E .

W tej pracy przedstawiono wyniki doświadczalnej weryfikacji tego kryterium, zwracając szczególną uwagę na to jak dokładność (a nawet metoda określania koniecznych wielkości) wpływa na niezawodność testowanego kryterium bezpieczeństwa. W badaniach doświadczalnych wykorzystano unikatowe zestawy pomiarowe: układ *RC1 Mettler Toledo*, którego zasadniczy element stanowi reaktor kalorymetryczny oraz układ *Reaction Analysis System React IRTM 4000 Mettler Toledo* do spektrometrycznej analizy *in-situ* (układ ten umożliwia identyfikację i ilościowe oznaczanie również nietrwałych produktów pośrednich, które nie mogą być wykryte z zastosowaniem konwencjonalnych metod analizy, np. metod chromatograficznych). Stosowanie układu *ReactIRTM 4000 Mettler Toledo* umożliwia również analizę składu mieszaniny re-

Rys. 1. Zależności temperatury w reaktorze od bezwymiarowego czasu prowadzenia procesu: $Da = 0,1$, $R_H = 1$, $Co = 10$, $\varepsilon = 0,3$, $\gamma = 40$, $\Delta \gamma_{ado} = 0,7$ Rys. 2. Wykres graniczny uzyskany dla: $R_H = 1,97$ oraz $Co = 36,85$ Punkt (•) oznacza współrzędne pomiaru wykonanego w reaktorze kalorymetrycznym RC1

akcyjnej, a więc przebiegu procesu, w warunkach, w których pobieranie próbek jest utrudnione lub niebezpieczne – tzn. w stanach zbliżonych do utraty kontroli termicznej.

Na wykresie granicznym przedstawionym na rys. 2 pokazano usytuowanie punktu (•) oznaczającego jeden z pomiarów doświadczalnych wykonanych w reaktorze kalorymetrycznym dla testującej reakcji hydrolizy bezwodnika octowego. Pomiar ten wykonywano metodą półokresową: do reaktora, w którym znajdowało się początkowo $m_B = 1,12$ kg bezwodnika octowego oraz $m_K = 0,29$ kg kwasu octowego, w czasie $t_D = 1800$ s dozowano $m_W = 0,2$ kg wody. Temperatura cieczy cyrkulującej w płaszczu reaktora wynosiła $T_C = 50^\circ\text{C}$, natomiast temperatura dozowanego bezwodnika $T_D = 19^\circ\text{C}$. Dla tej reakcji stała szybkości reakcji wyznaczona w temperaturze $T_R = 300$ K wynosiła $k(T_C) = 1,006 \cdot 10^{-4} \text{ dm}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$, natomiast wartość energii aktywacji $E = 43075$ J/mol. Z przyjętych warunków prowadzenia procesu oraz charakterystyki układu i reaktora wynikają następujące wartości odpowiednich parametrów używanych w kryterium bezpieczeństwa: $\varepsilon = 0,15$, $Co = 36,85$, $R_H = 1,97$, $\Delta \gamma_{ado} = 0,79$, $\gamma = 17,27$, $Ex = 2,02$, $Ry = 0,255$. Jak wskazuje usytuowanie punktu (•) charakteryzującego omawiany pomiar, przyjęte warunki prowadzenia procesu lokują ten pomiar na rys. 2 w obszarze utraty kontroli termicznej (UT). Przebieg pomiaru przeprowadzonego w reaktorze RC1 pełni potwierdza przewidywania uzyskane z wykresu granicznego. Pomiar ten przebiega z utratą kontroli termicznej i maksymalna temperatura reaktora $T_{max} = 114,5^\circ\text{C}$ przewyższa temperaturę optymalną określoną z równania (14).

Wnioski

Przeprowadzone badania doświadczalne – w tym pomiary wykonane w stanach zbliżonych do utraty kontroli termicznej oraz w stanie utraty kontroli termicznej – w pełni potwierdziły przydatność oraz dużą niezawodność opracowanego kryterium bezpieczeństwa.

LITERATURA

- [1] K.R. Westerterp, E.J. Molga, ChERD, **84**, A7, 543 (2006).
- [2] M. Steensam, K.R. Westerterp, Ind. Eng. Chem. Res., **29**, 1259 (1991).
- [3] E.J. Molga, M. Lewak, K.R. Westerterp, Chem. Eng. Sci., **62**, 5074 (2007).

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2009–2012 jako projekt badawczy.