

6
A51

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО
СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ РСФСР

МОСКОВСКИЙ ИНСТИТУТ ТОНКОЙ ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ им М В ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

А С КОМАРОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРАВЛИКИ ПСЕВДООЖИЖЕНИЯ
В МОДЕЛЯХ С ВРАЩАЮЩИМИСЯ РЕШЁТКАМИ
И РАЗРАБОТКА АППАРАТА ДЛЯ ПРЯМОГО СИНТЕЗА
ДИМЕТИЛДИХЛОРСИЛАНА

(№ 05.347—процессы и аппараты химической технологии)

Автореферат

диссертации на соискание учёной степени кандидата
технических наук

Москва, 1971 г

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РСФСР

МОСКОВСКИЙ ИНСТИТУТ ТОНКОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ
ИМ. М. В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

А. С. КОМАРОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРАВЛИКИ ПСЕВДООЖИЖЕНИЯ В МОДЕЛЯХ
С ВРАЩАЮЩИМИСЯ РЕШЕТКАМИ И РАЗРАБОТКА АППАРАТА ДЛЯ
ПРЯМОГО СИНТЕЗА ДИМЕТИЛДИХЛОРСИЛАНА

(№ 05.347 - процессы и аппараты химической технологии)

А в т о р е ф е р а т

диссертации на соискание
ученой степени кандидата
технических наук

Москва, 1971 г.

66.02
ASI

Работа выполнена на Редкинском опытном заводе и кафедре процессов и аппаратов химической технологии им. М. В. Ломоносова.

Научные руководители:

Заслуженный деятель науки и техники РСФСР,
доктор технических наук, профессор Н. И. Гельперин
Кандидат технических наук В. Б. Кваша

Официальные оппоненты:

Доктор технических наук, профессор Кондуков Н. Б.
Кандидат технических наук, доцент Вертешев М. С.

Ведущее предприятие - Данковский химзавод

Автореферат разослан _____ 1971 г.

Защита диссертации состоится _____ 1971 г.

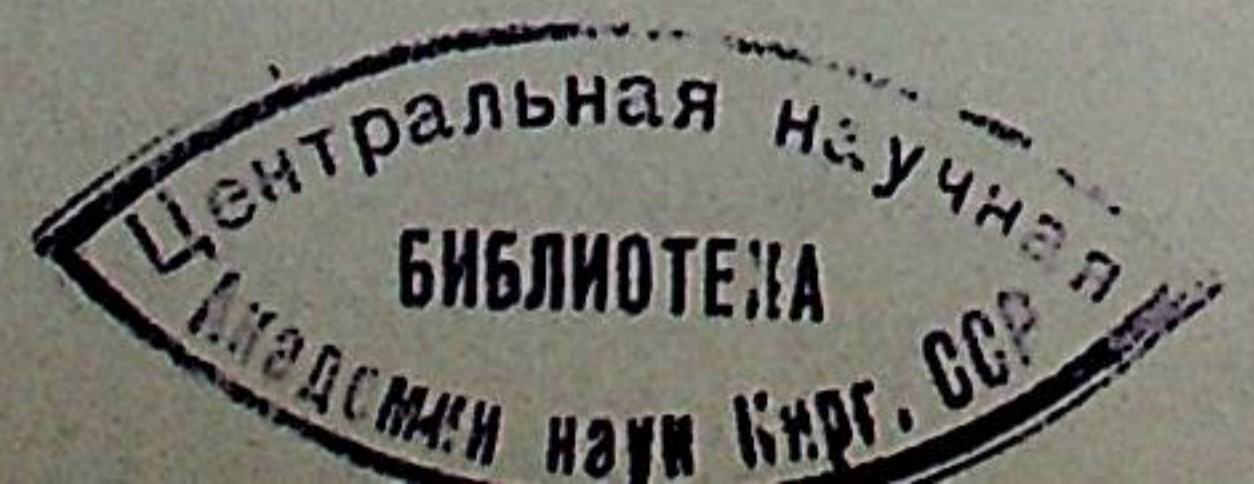
на заседании Совета Московского института тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова.

Отзывы (в двух экземплярах с заверенными подписями) просим направлять по адресу: Москва, Г-435, М. Пироговская ул. д. 1 ученому секретарю Совета.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Московского института тонкой химической технологии за 10 дней до защиты.

Ученый секретарь
Совета

/Федоров П. Ф./



Прогрессивный метод осуществления гетерогенных технологических процессов с твердой фазой в псевдоожиженном слое продолжает быстро развиваться, внедряясь в разнообразные отрасли промышленности (химическую, нефтеперерабатывающую, горную, металлургическую, строительную, пищевую и др.). Между тем попытки осуществления отдельных процессов в псевдоожиженном слое оказались безуспешными. Это породило мнение о бесперспективности применения метода псевдоожижения для квалифицированных процессов. Одни авторы считают, что "на метод проведения гетерогенно-каталитических реакций в псевдоожиженном слое первоначально возлагались большие надежды, в общем, не оправдавшиеся". Другие авторы утверждают, что применительно к сушке пастообразных слипающихся продуктов этот метод не может быть реализован, в частности, из-за "неравномерности сушки и высокой остаточной влажности; нестабильности гидродинамического режима и плохой управляемости процессом". Такая точка зрения была бы правомерной в случае, если бы существенные недостатки, свойственные этому методу, явились бы непреодолимыми. Между тем результаты обширных теоретических и прикладных работ согласованно подтверждают мнение о том, что возможности метода псевдоожижения далеко не исчерпаны.

Большая часть недостатков метода псевдоожижения обусловлена неудовлетворительным качеством псевдоожижения. Новые возможности воздействия на однородность и равномерность, характеризующие качество псевдоожижения, на структуру слоя в активных зонах появляются при использовании подвижных и, в частности, вращающихся решеток.

Характерное для псевдоожиженного слоя интенсивное продольное перемешивание материала вызывает неравномерность обработки твердой фазы и уменьшение движущей силы процесса.

Реализация известных преимуществ секционирующих устройств провального типа затруднена из-за отсутствия надежных данных о движении твердой фазы между секциями. В литературе нет никаких сведений о секционировании аппаратов вращающимися решетками.

Настоящая работа посвящена изучению гидродинамических особенностей псевдоожижения в одно- и многосекционных аппаратах с вращающимися решетками провального типа и разработке конструкций промышленных аппаратов, секционированных такими решетками, для осуществления квалифицированных процессов.

Равномерность псевдоожижения

Однородность псевдоожижения, оцениваемая закономерностью пульсационных колебаний определяющих параметров системы, явилась предметом обширного изучения. Между тем значительно меньше внимания уделено равномерности псевдоожижения, характеризующей полноту охижения зернистого

материала. При осуществлении технологических процессов стремятся к наибольшей равномерности псевдоожижения. При неравномерном распределении охижающего агента по сечению аппарата некоторая доля твердого материала в слое не переходит в псевдоожиженное состояние, образуя неподвижные или малоподвижные застойные зоны. Эти зоны, как правило, нежелательны, а в ряде случаев недопустимы, так как являются источником нарушения нормального хода технологического процесса. Неравномерность псевдоожижения не поддается в настоящее время точной количественной оценке и может быть ориентировочно охарактеризована так называемым гидростатическим КПД $\zeta_{гн} = (\Delta P_T - \Delta P_g) / \Delta P_T$ (здесь ΔP_g - действительный перепад давления в псевдоожиженном слое, ΔP_T - теоретическое его значение). Нами изучено влияние параметров процессов на величину $\zeta_{гн}$ в аппаратах с вращающимися распределительными решетками. В моделях диаметром $D=0,098; 0,156$ и $0,276$ м варьировали следующие параметры и показатели: скорость вращения решеток n от 0 до 69 об/мин; доля площади живого сечения решетки f_1 от 5 до 35,7%; отношение высоты слоя H_0 к его диаметру D от 0,9 до 5; число псевдоожижения W до 10; эквивалентный диаметр частиц твердой фазы $d_{э}$ составлял 0,14; 0,19; 0,29 и 0,45 мм.

В результате проведенных экспериментов установлено, что в случае вращающейся решетки ΔP_g выше, чем при неподвижной, и в обоих случаях ΔP_g несколько возрастает с увеличением скорости охижающего агента. С увеличением скорости вращения распределительной решетки величина

ζ_{2H} вначале уменьшается до некоторой величины, а затем начинает расти. С увеличением диаметра модели оптимальное число оборотов, соответствующее минимальному значению ζ_{2H} уменьшается. При увеличении доли живого сечения решеток ζ_{2H} возрастает. Рост ζ_{2H} наблюдается также при уменьшении эквивалентного диаметра частиц. Скорость вращения решетки, соответствующая минимальному значению ζ_{2H} практически, не зависит от $d_3, \rho_u H_0 / D$

Опытные данные аппроксимированы следующими основными зависимостями:

1. Скорость вращения распределительной решетки, соответствующая минимальному значению ζ_{2H}

$$\zeta_{opt} = 5,8 / D^{0,88} \quad \text{об/мин} \quad (1)$$

2. Гидростатический КПД ζ_{2H} при оптимальной скорости вращения ζ_{opt}

$$\zeta_{2H} = \alpha (V - V_{кр}) / (V_1 - V_{кр}) \quad (2)$$

$$V_1 - V_{кр} = 31 d_3^{0,76} \rho_u^{1,57} \quad (3)$$

$$\frac{1}{\alpha} = \left(\frac{H_0}{D}\right)^{0,77} \left[10,5 D^{0,38} + \frac{d_3^{0,58} D^{0,62}}{0,64 \rho_{opt}^{0,38} D^{0,19-1}} \right] \quad (4)$$

где V и $V_{кр}$ - рабочая и критическая скорость ожижающего агента, см/сек; V_1 - скорость ожижающего агента, при которой $\zeta_{2H} = 0$, см/сек; $\rho_u \rho_1$ - живое сечение решетки в долях %, соответственно; H_0 - высота неподвижного слоя зернистого материала, м.

Секционирование псевдоожиженного слоя

Секционирующую способность перераспределительных устройств по твердой фазе можно характеризовать коэффициентом секционирования $K_{сi} = \gamma_{ни} / \gamma_{ви}$ где $\gamma_{ни}$ и $\gamma_{ви}$ - нисходящий и восходящий через решетку потоки материала.

Примем, что в аппаратах с провальными и беспровальными решетками при равном числе секций идеального смешения и условиях однозначности на входе и выходе, достигается равное превращение активного компонента в соответствующих секциях этих аппаратов. Из материального баланса легко найти следующую зависимость для определения концентраций активного вещества в аппарате с провальными решетками:

$$a_i = a_{i+1} K_{сi} + (1 - K_{сi}) a_i \quad (5)$$

где a_i и a_{i+1} - концентрации активного компонента в i -ой и $(i+1)$ -ой секциях аппарата с провальными решетками (счет секций по ходу движения материала); a_i то же в i -ой секции аппарата с беспровальными решетками.

Определив по известным концентрациям активного компонента скорости его превращения на соответствующих участках этих аппаратов, находим высоту рабочей части H' аппарата с провальными решетками

$$H' = \sum_1^m \int_0^{H_i} \frac{\Delta \gamma_i}{\Delta \gamma_i'} dH_i \quad (6)$$

где ΔU_i и ΔU_i - скорость превращения активного компонента в i -ых секциях аппаратов с беспровальными и провальными решетками на участке dH_i m - число секций.

В прямоточных аппаратах, секционированных беспровальными решетками, непосредственно измерить величину обмена твердой фазой между секциями практически не представляется возможным. Оценить этот обмен можно косвенным путем, например, по кривым вымывания меченого вещества. Нами предложен метод оценки обмена твердой фазой между секциями по величине подрешеточной зоны, которую легко найти экспериментально. На величину этой зоны и на коэффициент секционирования влияют, как известно, геометрические характеристики и конструктивные особенности провальных решеток. Установлено, что в прямоточном аппарате (подача твердой фазы в нижнюю секцию аппарата) высота подрешеточной зоны зависит от расхода твердой фазы. Слагая, что величина нисходящего через секционирующую решетку потока твердой фазы не зависит от величины его принудительной подачи в нижнюю секцию аппарата, получено следующее уравнение:

$$h = h_0 / (1 + q_n / q_n)^p \quad (7)$$

где h_0 и q_n - высота подрешеточной зоны и удельный нисходящий поток твердой фазы через решетку в аппарате без подачи зернистого материала; h - высота

подрешеточной зоны в аппарате при удельной подаче твердой фазы q_n

В моделях прямоточного двухсекционного аппарата диаметром 140 и 276 мм с вращающейся провальной перераспределительной решеткой и непрерывной загрузкой и выгрузкой твердой фазы варьировали следующие параметры и показатели: n от 0 до 69 об/мин, U_i от 1 до 18%, q_n от 0 до 4500 кг/м²час, W от 1,8 до 4,3, расстояние между решетками H_p составляло 240 и 480 мм, d_s составлял 0,19 и 0,3 мм.

Визуальные наблюдения показали, что в обмене твердой фазой между выше- и нижележащими секциями участвует относительно небольшое количество отверстий неподвижной решетки, находящихся преимущественно в ее центральных зонах, причем обмен через эти отверстия протекает пульсирующим темпом. Остальные отверстия перекрыты агрегатами частиц. Применение вращающихся решеток привело к значительному увеличению обмена твердой фазой в периферийных областях, в центральной же зоне характер обмена практически не изменился.

Установлено, что улучшение гидравлической обстановки вблизи решетки и в слое в целом наблюдается при размещении на решетке вертикальных стержней, которые при вращении проходили между стержнями пластины, установленной над решеткой. При этом практически все отверстия решетки участвовали в обмене твердой фазой между секциями.

Опытами при подаче твердой фазы в аппараты с неподвижными решетками также установлено, что высота подрешеточной зоны пропорциональна расстоянию между решетками и не зависит от диаметра аппарата.

В результате обработки экспериментальных данных получены следующие зависимости Q_H и P от параметров процесса

$$Q_H = 4 \cdot 10^2 W^{-2,63} S_1^{0,93 W^{0,44}} \text{ кг/м}^2 \text{ час} \quad (8)$$

$$\lg(\bar{P} - \bar{\varepsilon}) = 0,413 W - 1,58 - 7,9 \cdot 10^{-2} S_1 \quad (9)$$

В аппарате с вращающейся решеткой без подачи твердой фазы при S_1 от 5 до 18% высота подрешеточной зоны уменьшается с увеличением скорости вращения решетки, а при $S_1 = 1\%$ она практически не изменяется. Высота подрешеточной зоны в случае вращающихся решеток, как и в случае неподвижных, при прочих равных условиях, пропорциональна расстоянию между решетками, практически не зависит от диаметра аппарата и уменьшается с подачей зернистого материала.

Представив величину удельного восходящего потока в случае вращающихся решеток без подачи твердой фазы, как сумму нисходящего потока в случае неподвижных решеток Q_H и прироста ΔQ_H , вызванного вращением решетки, получим:

$$H = H_0 / (1 + \Delta Q_H / Q_H)^P \quad (10)$$

Используя ранее найденные зависимости высоты подрешеточной зоны от подачи зернистого материала и опытные значения высоты подрешеточной зоны в случае вращающихся решеток, определяли величину прироста удельного нисходящего потока ΔQ_H

Установлено, что величина ΔQ_H возрастает с увеличением скорости вращения, доли живого сечения перераспределительной решетки, и в изученных пределах не зависит от размера частиц, числа псевдоожижения и диаметра аппарата. Закономерность изменения величины ΔQ_H представлена уравнением:

$$\Delta Q_H = 1,85 \cdot 10^3 (S - 0,01)^{1,63} \cdot n \cdot \text{кг/м}^2 \text{ з} \quad (11)$$

Высота подрешеточной зоны в прямоточном аппарате с вращающимися решетками при подаче твердой фазы в нижнюю его секцию описывается общей зависимостью:

$$H = H_0 / \left(1 + \frac{Q_H + \Delta Q_H}{Q_H} \right)^P \quad (12)$$

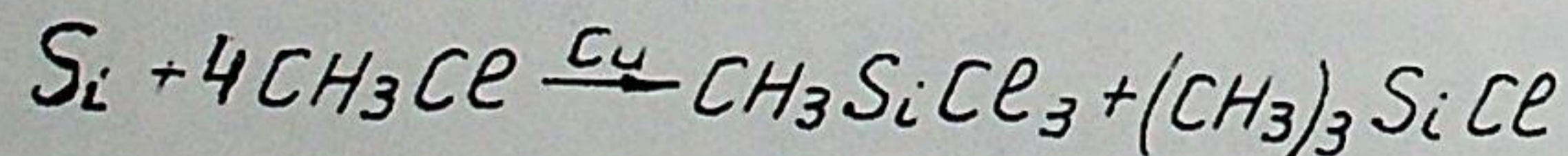
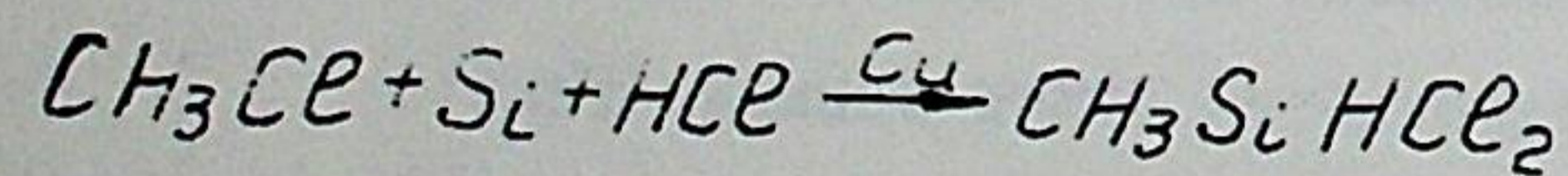
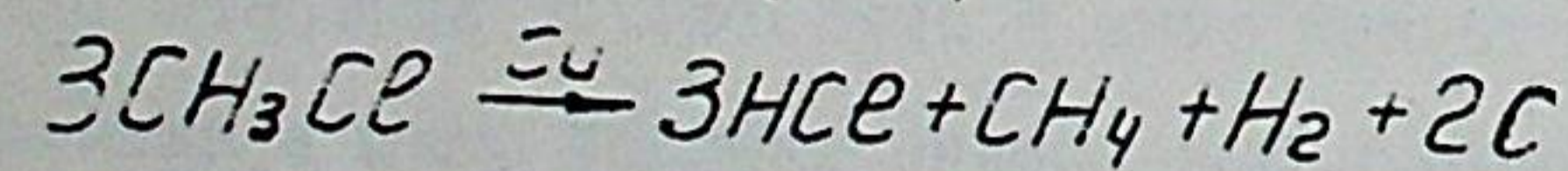
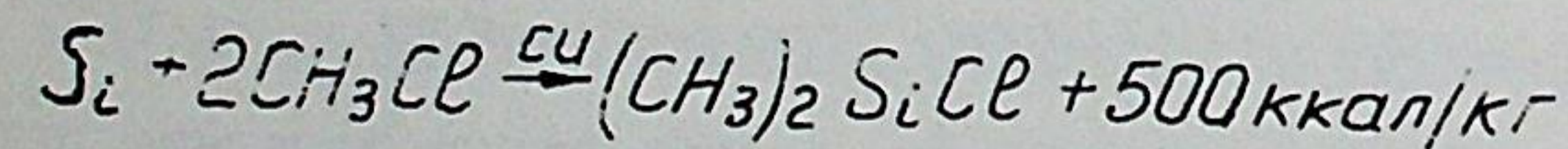
Среднее отклонение опытных значений высоты подрешеточной зоны от рассчитанных по уравнению (12) не превышает $\pm 10\%$.

В секционированных аппаратах следует иметь небольшую подрешеточную зону и высокую эффективность секционирования. Это требование может быть выполнено в прямоточном аппарате с достаточно большой удельной подачей зернистого материала, и в этом смысле прямоточные аппараты с псевдоожиженным слоем предпочтительнее противоточных.

Осуществление химических высокоэкзотермических реакций, осложненных побочными превращениями, в псевдоожиженном слое

Результаты проведенных исследований были использованы для разработки проточных аппаратов, секционированных вращающимися решетками, для процессов синтеза метилхлорсиланов и термической обработки мелкодисперсного катализатора.

1. Прямой синтез диметилдихлорсилана (МХС) протекает согласно следующим основным уравнениям:



Сложность осуществления этого процесса состоит в том, что неконтролируемое повышение температур из-за выделения значительных количеств тепла в застойных или малоподвижных зонах слоя приводит к быстрому нарушению устойчивости процесса: резкому усилению нежелательных побочных превращений (пиролиз хлористого метила и продуктов реакции), цементации частиц кремнемедного сплава коксом в глыбообразные агломераты и быстрой забивке аппарата.

Опыт прямого синтеза МХС в реакторах, секционированных неподвижными решетками, свидетельствует о том, что основными элементами аппарата, подверженными закупорке агломератами, являются распределительные и перераспределительные устройства.

Реактор синтеза МХС, секционированный вращающимися решетками, представлял собой вертикальный цилиндрический аппарат, состоящий из 3-х секций, сепаратора и нижней части. Нижняя секция имела внутренний диаметр 500 мм с коническим переходом в верхней части и высоту 1100 мм. Во второй и третьей секциях внутренний диаметр равен 600 мм, а высота их составляла соответственно 1000 и 1200 мм. Решетки крепили к ступицам, жестко посаженным на вал, вращающийся со скоростью 9 об/мин и имеющий опору за пределами реакционной зоны. Зазор между решетками и обечайкой аппарата составлял 4-5 мм. Вертикальные стержни решеток и неподвижных пластин имели диаметр 12 мм, высоту 90 мм и были расположены радиально с шагом 40 мм. Периферийные стержни решеток были выполнены в виде пластин, расположенных под острым углом к стенке аппарата и снабженных вертикальной режущей кромкой. Доля живого сечения провалных перераспределительных решеток была выбрана из расчета полного "погружения" в слой теплообменных элементов и составляла 12%.

В нижней части реактора вал уплотняли охлаждаемым сальником. Для предотвращения попадания кремнемедного сплава в сальник и газоподводящую линию над ними были установлены два соосных конуса друг над другом с зазором 10-15 мм. Неподвижный конус закрепляли на фланце,

вращающийся - к ступице решетки. Ожидающий агент поступал над сальником во внутреннюю полость неподвижного конуса. Разработанная конструкция реактора и технология его изготовления обеспечили надежную работу механической части реактора.

Испытания этого реактора в условиях непрерывного синтеза МХС на Редкинском опытном заводе показали, что степень превращения хлористого метила находится в пределах 60-80% при содержании целевого продукта - диметилдихлорсилана - до 3%.
 В настоящее время аналогичный реактор находится в эксплуатации на Данковском химзаводе. Производительность его по смеси МХС составляет 1000-1200 т/год.

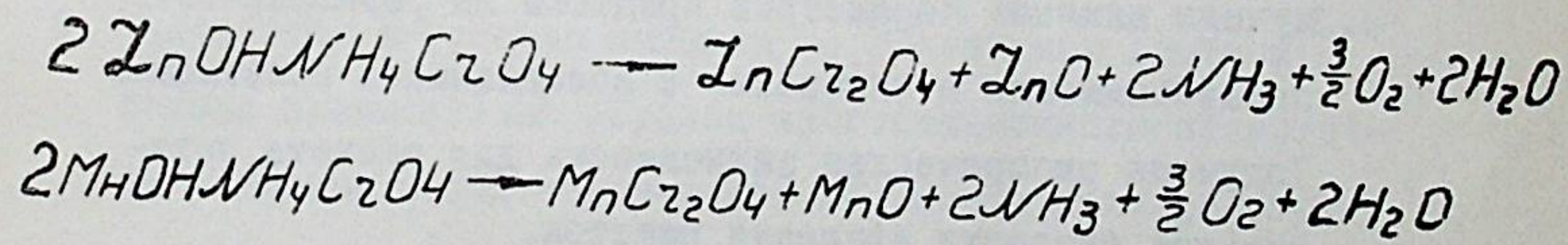
Некоторые результаты работы реактора на Данковском химзаводе (среднее за 1300 час)

№ пп	Конверсия	ДДС ^х	МТХС	ТМХС	4К	МК	Прочие
1.	69	72,4	21,6	2,8	0,5	2,6	0,6
2.	67	62	29,7	3,5	2,8	1,6	0,4
3.	61	73,1	18,3	2,5	1,3	4,1	0,7

^х ДДС - диметилдихлорсилан, МТХС - метилтрихлорсилан, ТМХС - триметилхлорсилан, 4К - четыреххлористый кремний, МК - метилдихлорсилан.

В соответствии с результатами испытаний КО Редкинского опытного завода разработан секционированный вращающимися решетками реактор диаметром 1000 мм и проектной мощностью 5000 т/год.

2. Процесс термической обработки мелкодисперсного катализатора в псевдоожиженном слое. Процесс прекалки катализатора декарбонилирования фурфурала состоит в разложении хроматов согласно следующим уравнениям:



Сложность этого процесса состоит в том, что неконтролируемое повышение температуры сверх заданной в застойных или мало подвижных зонах слоя вызывает резкое увеличение скорости процесса, сопровождающееся взрывообразным выделением газообразных продуктов разложения.

Прямоточный аппарат диаметром 150 мм и высотой рабочей зоны 1800 мм был секционирован вращающимися решетками, снабженными стержнями. Над решетками были помещены пластины с колками. В шестисекционном аппарате был достигнут перепад температур между первой и последней секциями 180°C, что свидетельствовало о высокой эффективности секционирования. В результате осуществления этого процесса в псевдоожиженном слое время термической обработки катализатора оказалось возможным сократить в 50 раз без ухудшения качества катализатора.

ВЫВОДЫ

1. Неудовлетворительное качество псевдоожижения препятствует во многих случаях осуществлению процесса в псевдоожиженном слое.
2. Определенными преимуществами перед неподвижными решетками, в аспекте влияния на качество псевдоожижения, обладают подвижные и, в частности, вращающиеся решетки.
3. Изучено влияние параметров процесса на равномерность псевдоожижения в аппаратах с вращающимися решетками. Получена эмпирическая зависимость для расчета оптимальной скорости вращения решеток.
4. Предложена методика расчета аппаратов, секционированных провальными решетками. Установлено, что рабочая высота секций этих аппаратов зависит от коэффициента секционирования провольных решеток и кинетических особенностей процесса.
5. Выявлено, что величина обмена твердой фазой между секциями аппаратов с провальными решетками находится в общей функциональной зависимости с высотой подрешеточной зоны и подачей зернистого материала.
6. Изучено секционирование псевдоожиженного слоя неподвижными и вращающимися провальными перераспределительными решетками в прямоточных аппаратах. Получены зависимости для расчета высоты подрешеточной зоны и оценки величины обмена твердой фазой между секциями в этих аппаратах.

7. Выявлены причины, нарушающие устойчивость процесса прямого синтеза диметилдихлорсилана в аппаратах, секционированных неподвижными решетками.
8. Для прямого синтеза диметилдихлорсилана разработан реактор, секционированный вращающимися решетками. В этих аппаратах, производительностью 1000-1200 т/год, успешно осуществлен устойчивый процесс прямого синтеза МХС. Разработан реактор производительностью 5000 т/год, секционированный вращающимися решетками.
9. Разработан и успешно испытан на Редкинском опытном заводе промышленный образец многосекционного прямоточного аппарата для термической обработки мелкодисперсного катализатора процесса декарбонилирования фурфурола.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Н.И.Гельперин, В.Б.Кваша, А.С.Комаров. Изучение гидравлики псевдоожижения в аппаратах с вращающимися решетками. Хим.пром. № 6, 455, 1965 г.
2. Н.И.Гельперин, В.Б.Кваша, А.С.Комаров. К расчету секционированных аппаратов с псевдоожиженным слоем и вращающимися перераспределительными решетками. Хим. и нефт.Маш. № 10, 9, 1969 г.
3. Н.И.Гельперин, В.Б.Кваша, А.С.Комаров и др. Аппарат для термической обработки мелкодисперсного катализатора в псевдоожиженном слое. Хим.пром. № 10, 64 (784), 1969 г.

4. Н.И.Гельперин, В.Б.Кваша, А.С.Комаров. Аппарат для проведения процессов в кипящем или сползающем слое. Авт.свид.№ 190347. Бюллет.изобр. № 2, 1967 г.
5. Н.И.Гельперин, В.Б.Кваша, А.С.Комаров и др. Реакционный аппарат. Авт.свид. № 190869. Бюлл.изобр. № 3, 1967 г.
6. Н.И.Гельперин, В.Б.Кваша, А.С.Комаров и др. Аппарат для проведения экзотермических процессов в псевдоожиженном слое. авт.свид. № 207214. Бюлл.изобр.№ 2, 1968 г.
7. Н.И.Гельперин, В.Б.Кваша, А.С.Комаров и др. Аппарат для проведения экзотермических процессов в псевдоожиженном слое. Авт.свид.№ 270698. Бюлл.изобр.№ 17 12.1-1970 г.

Результаты работы доложены на научно-технических конференциях:

1. "Применение кипящего слоя в химической промышленности", Ленинград, 1965, тезисы докладов, стр.31
2. "Химия и применение кремнийорганических соединений", Тбилиси, 1969, тезисы докладов, стр.19.