

УДК 66.096.5:519.25

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Ю. И. КУЗНЕЦОВ, О. А. МАХОТКИН,
член-корреспондент АН СССР М. Г. СЛИНЬКО

МОДЕЛИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ПСЕВДООЖИЖЕННОМ СЛОЕ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ СВОЙСТВ КАТАЛИЗАТОРА

Во многих промышленных каталитических процессах (каталитический крекинг, дегидрирование углеводородов, гидрохлорирование и др.) происходит непрерывное изменение состояния катализатора под воздействием реакционной среды. Особенностью подобных процессов при проведении их в псевдоожигенном слое является зависимость полей концентрации и температуры в аппарате от характера движения частиц катализатора. Для определения этих полей нужна дополнительная информация о скорости изменения состояния катализатора и траекториях частиц. Под состоянием катализатора будем понимать совокупность его свойств: активность, пористость, количество кокса на катализаторе и т. п.

В настоящей статье рассматриваются вопросы моделирования указанных процессов методом Монте-Карло и с использованием функции плотности распределения частиц катализатора по состоянию.

Математическая модель процесса. Для построения математической модели используем основной принцип моделирования, заключающийся в расчленении сложной системы на простые составляющие и последовательном построении знаковых моделей отдельных элементов и уровней системы. С этой целью составим структурную схему реактора для данного случая (рис. 1).

Первой моделью в системе частных моделей будет кинетическая, учитывающая изменение состояния катализатора под воздействием реакционной среды.

$$r = r(a, c, T), \quad (1a)$$

$$da/dt = MR(a, c, T), \quad (1б)$$

$$r = (r_1 \dots r_i \dots r_I),$$

$$R = (R_1 \dots R_j \dots R_I),$$

$$c = (c_1 \dots c_s),$$

$$a = (a_1 \dots a_Q).$$

В этой модели r представляет собой скорости по ли-

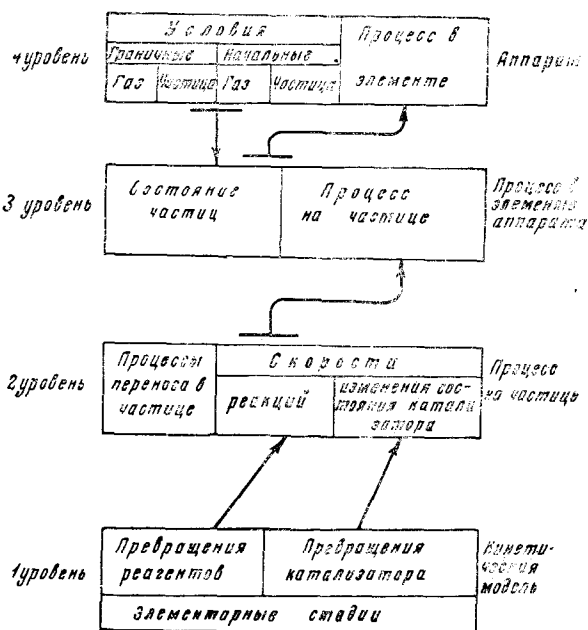


Рис. 1. Структурная схема реактора с псевдоожигенным слоем при изменении состояния катализатора

нейно независимым стехиометрическим маршрутам реакции, а $\mathbf{R}$ — скорости процессов, приводящих к изменению свойств катализатора; $\mathbf{M}$ — матрица коэффициентов, $\mathbf{c}$ — вектор концентраций реагирующих веществ, $\mathbf{a}$ — вектор, характеризующий состояние катализатора.

Модель второго уровня рассматриваемой системы описывает процесс на отдельной частице катализатора. В эту модель как составная часть входит модель первого уровня — кинетическая.

Третий уровень — элемент реакционного пространства. На этом уровне необходимо знать состояния всех частиц катализатора. В псевдооживленном слое состояния частиц в большинстве случаев не зависят от процессов переноса вещества и тепла к внешней и внутренней поверхности катализатора и определяются воздействием концентрационных и температурного полей в которых находилась частица. Другими словами, состояние частицы зависит от ее траектории, т. е. от предыстории.

Предположим, что частицы катализатора движутся независимо и при фиксированных концентрациях реагентов и температуре независимо меняют свои состояния. В этом случае уравнения движения для отдельной частицы

$$ds/dt = \mathbf{u}, \quad (2a)$$

$$d\mathbf{u}/dt = \mathbf{F}(\mathbf{s}, \mathbf{u}, \omega) \quad (2б)$$

вместе с уравнением (1б) и уравнениями переноса массы и энергии, в которые входят выражения (1а), образуют модель третьего уровня. В уравнениях (2а) и (2б) $\mathbf{s}$ и $\mathbf{u}$ — векторы координат и скорости частицы, $\mathbf{F}$ — вектор действующих на нее сил, который зависит от случайной переменной ω . Начальные условия для уравнений (2а), (2б) и (1б)

$$\mathbf{s}(0) = \mathbf{s}(\omega_0), \quad \mathbf{u}(0) = \mathbf{u}(\omega_0), \quad \mathbf{a}(0) = \mathbf{a}(\omega_0) \quad (3)$$

— функции случайной переменной ω_0 .

В уравнениях переноса массы и энергии используются скорости химических реакций, усредненные по состояниям всех частиц

$$\langle r_i \rangle = \frac{1}{\Delta V} \sum_{k=1}^N \chi_{\Delta V}(\mathbf{s}_k) r_i(\mathbf{a}, \mathbf{c}, T), \quad (4)$$

где $\chi(\mathbf{s}_k) = 1$, если $\mathbf{s}_k \in \Delta V$, $\chi_{\Delta V}(\mathbf{s}_k) = 0$, если $\mathbf{s}_k \notin \Delta V$. Если движение частиц катализатора складывается из направленного потока и диффузионного переноса, то вместо уравнения (2а) и (2б) можно записать

$$\Delta \mathbf{s} = V \Delta t + \Delta \omega, \quad (5)$$

где V — средняя скорость движения частицы по длине аппарата, $\Delta \omega$ — приращение координаты частицы вследствие диффузионного процесса с коэффициентом диффузии D_k .

Четвертый уровень — реактор в целом. Математическая модель этого уровня представляется системой уравнений, описывающих процесс на предыдущем уровне с соответствующими начальными и граничными условиями, учитывающими особенности конструкции аппарата.

Моделирование методом Монте-Карло. Для расчета скоростей химических реакций заменим, учитывая аддитивность превращений реагирующих веществ на каждой частице катализатора, N реальных частиц ($N = 10^8 - 10^9 \text{ м}^{-3}$) пробными типичными частицами (каждая из которых имеет вес N/n):

$$\langle r_i \rangle = \frac{1}{\Delta V} \frac{N}{n} \sum_{k=1}^n \chi(\mathbf{s}_k) r_i(\mathbf{c}, \mathbf{a}, T). \quad (6)$$

Тогда получим следующий алгоритм решения уравнений, описывающих процесс в аппарате (четвертый уровень).

1. Задаются состояния n пробных частиц катализатора, их положения и скорости, начальные температура и концентрации.

2. При фиксированных температуре и концентрациях, взятых в момент времени t , по уравнениям (3) рассчитываются состояния и координаты частиц в момент $t + \Delta t$.

3. Для новых положений и состояний рассчитываются оценки средних скоростей и решаются уравнения для нахождения $s(t + \Delta t)$, $T(t + \Delta t)$.

Далее повторяются пункты 2, 3 до достижения либо стационарного состояния, либо требуемого момента времени. Решение задачи с целью изучения возможностей данного метода и сравнение результатов с точным

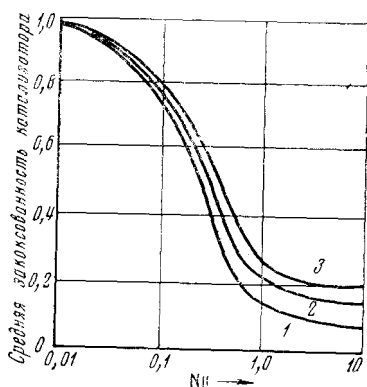


Рис. 2. Зависимость степени закоксованности катализатора на выходе из регенератора от межфазного обмена и перемешивания частиц. 1 — $Pe_{\kappa} = 270$, 2 — $Pe_{\kappa} = 27$, 3 — $Pe_{\kappa} = 2,7$

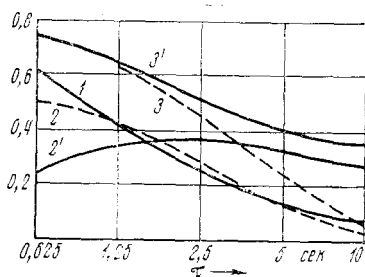


Рис. 3. Выходные (1, 2, 3) плотности распределения катализатора по закоксованности при различных входных (1', 2', 3'): 1, 1' — равномерной, 2, 2' — нормальной, 3, 3' — смеси двух нормальных

решением ⁽⁴⁾ показало его хорошую точность и сходимость. Время решения на БЭСМ-6 составляет 25—30 мин. Опыт применения подобного метода и для решения более сложных задач ⁽²⁾ показывает, что он требует больших затрат времени при средней точности 5—10%. Однако с помощью этого метода можно учитывать разнообразные эффекты, такие как процессы переноса внутри частиц катализатора, влияние размеров частиц на их движение и др.

Моделирование с использованием функции плотности распределения. Точность решения можно повысить, а затраты времени снизить, применяя другой метод, основанный на предположении о диффузионных траекториях движения частиц катализатора в кинетической области изменения их состояния. В этом случае можно получить уравнение для плотности распределения частиц по длине и состоянию ^(3, 4)

$$\frac{\partial f(\xi, a, \theta)}{\partial \theta} = \frac{1}{Pe_{\kappa}} \frac{\partial^2 f}{\partial \xi^2} - \frac{\partial \chi}{\partial \xi} - \frac{L}{V} \sum_{j=1}^Q \frac{\partial}{\partial a_j} (MR(a, c, T) f) \quad (7)$$

вместе с начальными и граничными условиями, ξ , θ — безразмерные длина и время. Средние скорости реакции в заданном сечении аппарата находятся как

$$\langle r_i \rangle = \int_0^{a_{\max}} r_i(a, c, T) f(\xi, a, \theta) da. \quad (8)$$

В вычислительном алгоритме уравнение (7) аппроксимируется системой разностных уравнений, получаемой стандартным методом ⁽⁵⁾.

Пример. Регенерация закоксованного катализатора в псевдооживленном слое. В рассматриваемом случае состояние катализатора описывается степенью закоксованности.

$$a = g / g_0, \quad (9)$$

где g_0 — начальное содержание кокса, g — содержание кокса в данный момент. В этом случае скорость изменения состояния катализатора равна скорости горения кокса: $R(a, c, T) = k(T)a \cdot C$. Из-за различных начальных условий и случайных траекторий частиц, в каждом элементе регенератора будут находиться частицы с разной закоксованностью, описываемой плотностью распределения $f(a, \xi)$ (стационарный случай). С использованием уравнения (7), уравнений двухфазной модели со средней скоростью горения кокса

$$\langle r \rangle = \int_0^{a_{\max}} R(a, c, T) f(a, \xi) da. \quad (10)$$

исследовалось влияние на степень закоксованности межфазного обмена кислорода (характеризуемого числом Нуссельта — Nu), перемешивания частиц катализатора (характеризуемого числом Pe_k) и распределения катализатора на входе в регенератор по закоксованности. Результаты моделирования представлены на рис. 2. При $Nu > 0,1$ среднее содержание кокса на выходящем из регенератора катализаторе уменьшается тем значительно, чем меньше перемешивание частиц катализатора (т. е. больше Pe_k). Расчеты показывают, что при $Pe_k > 30$ плотность распределения по закоксованности на выходе из регенератора сближается для фракций катализатора с различным входным распределением (средняя входная закоксованность одна и та же), рис. 3.

Из приведенного примера видно, что при $Nu < 0,1$ состояние катализатора практически не зависит от режима движения его частиц и расчет поля состояния упрощается. Однако в области, представляющей практический интерес, характер движения частиц катализатора существенно меняет поле его состояния в аппарате.

Институт катализа
Сибирского отделения Академии наук СССР
Новосибирск

Поступило
13 IX 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ О. А. Махоткин, Сборн. Математические проблемы химии, Новосибирск, 1970, стр. 75. ² А. Д. Кушкова, И. Р. Таганов, П. Г. Романков, Теоретич. основы химич. технол., 4, в. 1, 82 (1970). ³ О. А. Махоткин, Ю. И. Кузнецов, М. Г. Слинько, Управляемые системы, в. 6 (1970). ⁴ D. M. Himmelblau, K. E. Bischoff, Process Analysis and Simulation, Deterministic Systems, N. Y.—London, 1968. ⁵ R. D. Richtmyer, K. W. Morton, Diff. Methods for Initial-value Problems, 2 Ed., 1967. ⁶ Ю. И. Лазьян, Г. М. Панченков и др., Хим. и технол. топлив и масел, 12, 4 (1968).