

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МНОГОФАЗНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

В. И. ДРОБЫШЕВИЧ, К. Е. ПАУКШТИС

*Институт вычислительной математики и математической геофизики СО РАН,
Новосибирск, Россия*

e-mail: drob@labchem.sccc.ru

В. А. КИРИЛЛОВ

Институт катализа СО РАН Новосибирск, Россия

В статье построена математическая модель для моделирования многофазных каталитических процессов. Предложен новый алгоритм расчета скоростей фазовых переходов. Построен итерационный алгоритм решения системы разностных уравнений. Проведена серия расчетов для сравнения с литературными данными.

Мы будем рассматривать многофазные процессы, протекающие в аппарате, в котором жидкость и газ в потоке прокачиваются сквозь неподвижный слой пористых зерен катализатора. Не теряя общности, будем считать, что химическая реакция происходит внутри зерна катализатора, полностью заполненного жидкостью. Реакция происходит между растворенным в жидкости газом (c_1) и жидким реагентом (c_2). Кроме продукта реакции (c_3) в жидкости присутствует не реагирующий растворитель (c_4). В газе кроме газа (y_1), паров реагента (y_2), продукта (y_3) и растворителя (y_4) имеется инертный газ (y_5), растворением которого в жидкости мы пренебрегаем. Здесь y_i ($\sum_1^5 y_i = 1$) и c_i ($\sum_1^4 c_i = 1$) — весовые доли компонент в газе и жидкости.

В потоке жидкости мы будем учитывать диффузию ее компонент, массообмен с катализатором и фазовые переходы. В газовой фазе учитываются только фазовые переходы. При отсутствии химической реакции в жидкости устанавливается фазовое равновесие растворенного газа:

$$C_1^* = \frac{HeY_1}{\sum_{j=1}^5 Y_j/M_j} \sum_{j=1}^4 C_j/M_j,$$

а в газовой фазе равновесная концентрация паров жидкости:

$$Y_i^* = \frac{P_i}{P} \frac{C_i}{\sum_{j=1}^4 C_j/M_j} \sum_{j=1}^5 Y_j/M_j, \quad i = 2, 3, 4.$$

При наличии химической реакции равновесие нарушается, и мы определим скорость фазового перехода как скорость массообмена между жидкостью и газом:

$$\begin{aligned} \beta_1 (C_1^* - C_1) &= R_1, \\ \beta_i (Y_i - Y_i^*) &= R_i, \quad i = 2, 3, 4, \\ R_5 &= 0. \end{aligned}$$

Запишем уравнения баланса массы в потоке газа:

$$\begin{cases} \varepsilon \frac{\partial}{\partial t} (\alpha_1 \rho_1 y_i) + \varepsilon \frac{\partial}{\partial z} (\alpha_1 \rho_1 u_1 y_i) = -\varepsilon R_i, & i = 1, \dots, 5, \\ \varepsilon \frac{\partial}{\partial t} (\alpha_1 \rho_1) + \varepsilon \frac{\partial}{\partial z} (\alpha_1 \rho_1 u_1) = 0 \end{cases}$$

и в жидкости:

$$\begin{cases} \varepsilon \frac{\partial}{\partial t} (\alpha_2 \rho_2 c_1) - \rho_2 \frac{\partial}{\partial z} \left(D_2 \alpha_2 \frac{\partial c_1}{\partial z} \right) + \varepsilon \frac{\partial}{\partial z} (\alpha_2 \rho_2 u_2 c_1) = \varepsilon R_1 - \beta_{23} \rho_2 S_{ud} (c_1 - c_1^p), \\ \beta_{23} \rho_2 S_{ud} (c_1 - c_1^p) = -M_1 W (1 - \varepsilon) \end{cases}$$

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 01-01-00819).

© В. И. Дробышевич, К. Е. Паукштис, В. А. Кириллов, 2001.

$$\begin{cases} \varepsilon \frac{\partial}{\partial t} (\alpha_2 \rho_2 c_2) - \rho_2 \frac{\partial}{\partial z} \left(D_2 \alpha_2 \frac{\partial c_2}{\partial z} \right) + \varepsilon \frac{\partial}{\partial z} (\alpha_2 \rho_2 u_2 c_2) = \varepsilon R_2 - \beta_{23} \rho_2 S_{ud} (c_2 - c_2^p), \\ \beta_{23} \rho_2 S_{ud} (c_2 - c_2^p) = -M_2 W (1 - \varepsilon), \\ \varepsilon \frac{\partial}{\partial t} (\alpha_2 \rho_2 c_3) - \rho_2 \frac{\partial}{\partial z} \left(D_2 \alpha_2 \frac{\partial c_3}{\partial z} \right) + \varepsilon \frac{\partial}{\partial z} (\alpha_2 \rho_2 u_2 c_3) = \varepsilon R_3 - \beta_{23} \rho_2 S_{ud} (c_3 - c_3^p), \\ \beta_{23} \rho_2 S_{ud} (c_3 - c_3^p) = M_3 W (1 - \varepsilon), \\ \varepsilon \frac{\partial}{\partial t} (\alpha_2 \rho_2 c_4) - \rho_2 \frac{\partial}{\partial z} \left(D_2 \alpha_2 \frac{\partial c_4}{\partial z} \right) + \varepsilon \frac{\partial}{\partial z} (\alpha_2 \rho_2 u_2 c_4) = \varepsilon R_4, \\ \varepsilon \frac{\partial}{\partial t} (\alpha_2 \rho_2) + \varepsilon \frac{\partial}{\partial z} (\alpha_2 \rho_2 u_2) = 0. \end{cases}$$

В уравнениях баланса импульса мы будем рассматривать различные скорости потока газовой и жидкой фазы, и поэтому будем учитывать межфазное трение и трение между потоком и катализатором.

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial t} (\alpha_1 \rho_1 u_1) + \alpha_1 \frac{\partial P}{\partial z} = -\xi_1 \frac{\partial}{\partial z} (\alpha_1 \rho_1 u_1^2) + f_1 + \alpha_1 \rho_1 g, \\ \frac{\partial}{\partial t} (\alpha_2 \rho_2 u_2) + \alpha_2 \frac{\partial P}{\partial z} = -\xi_2 \frac{\partial}{\partial z} (\alpha_2 \rho_2 u_2^2) + f_2 + \alpha_2 \rho_2 g, \end{cases}$$

f_1 и f_2 — коэффициенты отвечающие за межфазное трение и трение жидкости с катализатором. Эти коэффициенты зависят от скоростей, долей и плотностей фаз, а так же от свойств катализатора. Формулы для их расчета выглядят следующим образом:

$$\begin{aligned} f_1 &= -\alpha_1 [A_{12} \mu_1 j_{12} + B_{12} \rho_1 j_{12}^2] - \alpha_1 [A_{12} \mu_1 j_1 + B_{12} \rho_1 j_1^2], \\ f_2 &= -\alpha_1 [A_{12} \mu_1 j_{12} + B_{12} \rho_1 j_{12}^2] - [A_{23} \mu_2 j_2 + B_{23} \rho_2 j_2^2], \\ A_{12} &= 180 \frac{(1 - \alpha_1 \varepsilon)^2}{\alpha_1^3 \varepsilon^3 d^2} \left(\frac{1 - \varepsilon}{1 - \varepsilon \alpha_1} \right)^{2/3}, \quad B_{12} = 1.8 \frac{(1 - \varepsilon \alpha_1)}{\alpha_1^3 \varepsilon^3 d} \left(\frac{1 - \varepsilon}{1 - \varepsilon \alpha_1} \right)^{1/3}, \\ A_{23} &= 180 \frac{(1 - \varepsilon)^3}{\alpha_2^3 \varepsilon^3 d^2}, \quad B_{23} = 1.8 \frac{1 - \varepsilon}{\alpha_2^3 \varepsilon^3 d}, \quad j_{12} = j_1 - \frac{\alpha_1}{\alpha_2} j_2, \end{aligned}$$

$j_1 = \varepsilon \alpha_1 u_1$ — скорость паровой фазы на полное сечение реактора, $j_2 = \varepsilon \alpha_2 u_2$ — скорость жидкой фазы на полное сечение реактора,

$$P = \rho_1 R T_f \sum_{i=1}^5 \frac{y_i}{M_i}.$$

И наконец, для определения температуры катализатора и газожидкостного потока используются уравнения:

$$\begin{cases} \varepsilon \left[\alpha_1 \rho_1 \sum_{i=1}^5 c_{p1}^i y_i + \alpha_2 \rho_2 c_{p2} \right] \frac{\partial T_f}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[\lambda_2 \alpha_2 \frac{\partial T_f}{\partial z} \right] - \\ - \varepsilon \left[\alpha_1 \rho_1 u_1 \sum_{i=1}^5 c_{p1}^i y_i + \alpha_2 \rho_2 u_2 c_{p2} \right] \frac{\partial T_f}{\partial z} + \gamma S_{ud} (T_s - T_f) - \varepsilon \sum_{i=1}^4 \frac{R_i h_i}{M_i}, \\ (1 - \varepsilon) c_k \rho_k \frac{\partial T_s}{\partial t} = \lambda_k \frac{\partial^2 T_s}{\partial z^2} + \gamma S_{ud} (T_f - T_s) + (1 - \varepsilon) QW. \end{cases}$$

В большинстве случаев, основной задачей является нахождения решения данных групп уравнений вышешего на стационарный режим. Исходно известными являются параметры входного потока (скорости, температура и остальное). Однако нахождение начального распределения является отдельной задачей, которая решается как и общая, но с использованием упрощенных формул. Найдя начальное распределение и зная входные данные стартуем процесс и последовательно находя решение в каждый момент времени ждем выхода на стационар.

Численные эксперименты, представленные на рис. 1–3, это сравнение с литературными данными работ [2–4]. Как видно из этих графиков, математическая модель достаточно хорошо передает влияние скорости жидкости, давления и времени контакта на степень превращения.

На рис. 4 представлены результаты численных экспериментов для сравнения с литературными данными из работы [5]. Чтобы не загромождать рисунок отсутствуют сами литературные данные, так как совпадение очень хорошее и полностью передает проведение литературных данных. Для наилучшего совпадения подбирался коэффициент перед скоростью растворения водорода (он варьировался от 1 до 5).

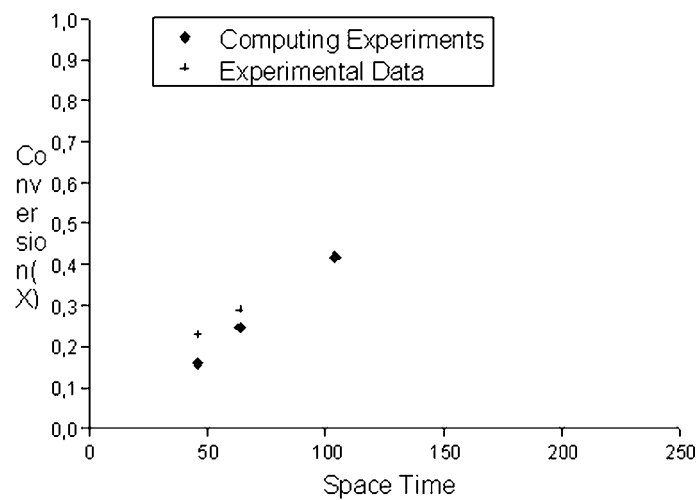


Рис. 1. Превращение АМС в зависимости от времени контакта. Давление 15 атм.

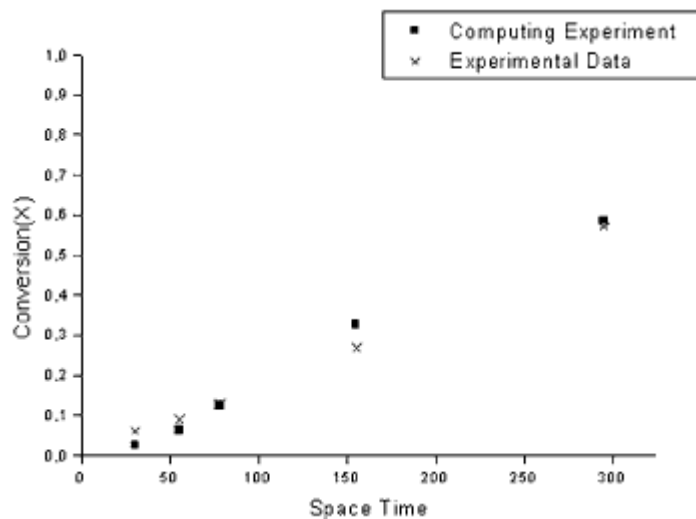


Рис. 2. Превращение АМС в зависимости от времени контакта. Давление 3 атм.

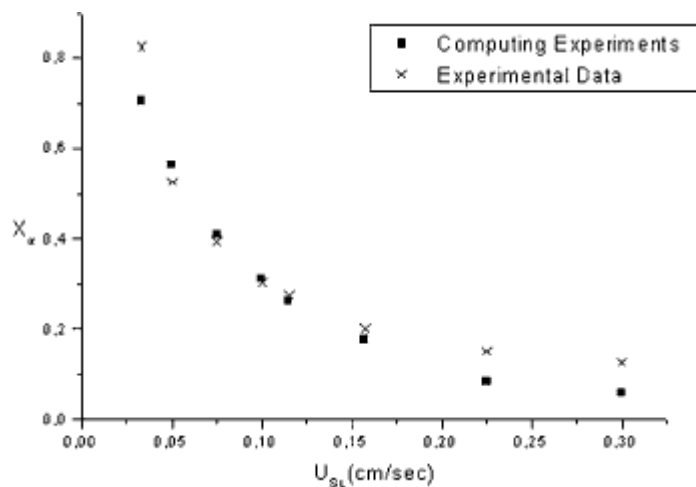


Рис. 3. Превращение АМС в зависимости от скорости жидкой фазы. Давление 1 атм.

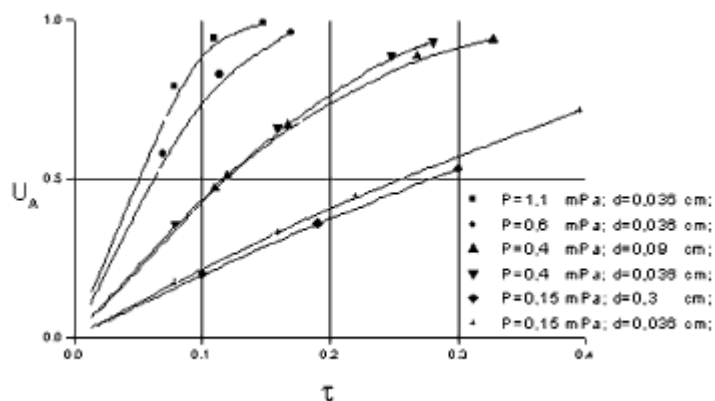


Рис. 4. Превращение АМС в зависимости от времени контакта.

Список литературы

- [1] KIRILLOV V. A. Gas Liquid-Solid Reactors with Cocurrent Up- and Down Flow Operation. Publishing House of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 1997.
- [2] AL-DAHMAN M. H., DUDUKOVIC M. P. Catalyst wetting efficiency in trickle-bed reactors at high pressure // Chem. Eng. Sci. 1995. 50, 2377.
- [3] AL-DAHMAN M. H., LARACHI F., DUDUKOVIC M. P., LAURENT A. High-pressure trickle-bed reactors: A review // Ind. Eng. Chem. Res. 1997. 36, 3292.
- [4] EL-HISNAVI A. A., DUDUCOVIC M. P., MILLS P.L. Trickle-bed reactor: Dynamic tracer tests, reaction in studies and modeling reactor performance // ACS. Symp. Ser. 1982. 196, 421.
- [5] TUREK F., LANGE R. Mass transfer in trickle-bed reactors at low Reynolds number // Chem. Eng. Sci. 1981. 36, 573.