

Аспекты математического моделирования и модернизация химико-технологических процессов на основе кинетической модели

Л.Ф. Нурисламова¹

¹Уфимский государственный нефтяной технический университет, Космонавтов 1, Уфа, Россия, 450062

Аннотация. Пиролиз низших алканов является одним из основных промышленных процессов получения легких олефинов. В статье исследуется процесс пиролиз пропана в проточном реакторе в режиме подачи энергии через постоянный внешний нагрев. Для комплексного исследования процесса во всевозможных условиях, и для обеспечения перехода от лабораторных установок к промышленным, необходимо провести численный анализ результатов моделирования течения газа в реакторе с учётом химических процессов. В работе представлены результаты численного моделирования трехмерной динамики газового потока пиролиза пропана в реакторе в программном пакете ANSYS Fluent с использованием компактной кинетической модели. Определены зависимости выхода продуктов реакции от длины реакционной зоны при изменении температуры и скорости потока исходной смеси.

1. Введение

В своем послании Федеральному собранию 1 декабря 2016 года Президент РФ Владимир Путин обозначил перспективу двукратного увеличения экспорта ИТ-продукции из России и указал на необходимость формирования в стране цифровой экономики, ориентированной на повышение эффективности всех отраслей за счет использования информационных технологий. Качество ИТ-продукции определяется высокоадекватным математическим описанием на основе классических законов физики, математики и химии. От глубокого знания постадийного механизма химического процесса зависит как понимание динамики происходящих процессов внутри реакторов и аппаратов, так и получение высококачественных продуктов с минимальными затратами.

2. Описание метода

Математическое моделирование процессов газохимии широко востребовано и применяется для обеспечения масштабного перехода от лабораторных установок к промышленным реакторам. Кинетическая модель, содержащая необходимую информацию об основных закономерностях химических превращений в виде стадий, являются первоосновой математической модели химического реактора. Установление схемы, по которой строится кинетическая модель реакции, является очень трудоёмкой задачей. Химические процессы могут включать в себя десятки веществ и сотни стадий, однако для проведения газодинамических численных расчетов реакторов в программных комплексах 3D-моделирования необходимо использовать сокращенные схемы химических превращений из-за вычислительной сложности задачи.

Одним из перспективных направлений, позволяющий увеличить эффективность пиролиза насыщенных углеводородов, является комбинирование термического и лазерного воздействия на алкан, которые развивается группой к.т.н., Снытникова Валерия Николаевича в Институте катализа имени Г.К. Борескова СО РАН [1,2]. В работе представлена [3] кинетическая модель (КМ) пиролиза пропана на основе экспериментальных данных полученные в лабораторном реакторе проточного типа, где газофазные условия для протекания процесса формируются за счет внешнего нагрева стенок реактора. КМ получена на основе локального и глобального анализа чувствительности функционала модели к изменению ее кинетических параметров, где функционал характеризует меру близости расчетных значений по исходной схеме реакции и схеме, полученной возмущением ее параметров [4].

В данной работе с использованием КМ численно исследована кинетика реакции газофазного пиролиза пропана при различных температурах проведения реакции и разных расходах исходной смеси. На рисунке 1 и рисунке 2 представлены результаты моделирования процесса пиролиза пропана: образование продуктов реакции и расход пропана при разных температурах по длине реакционной зоны.

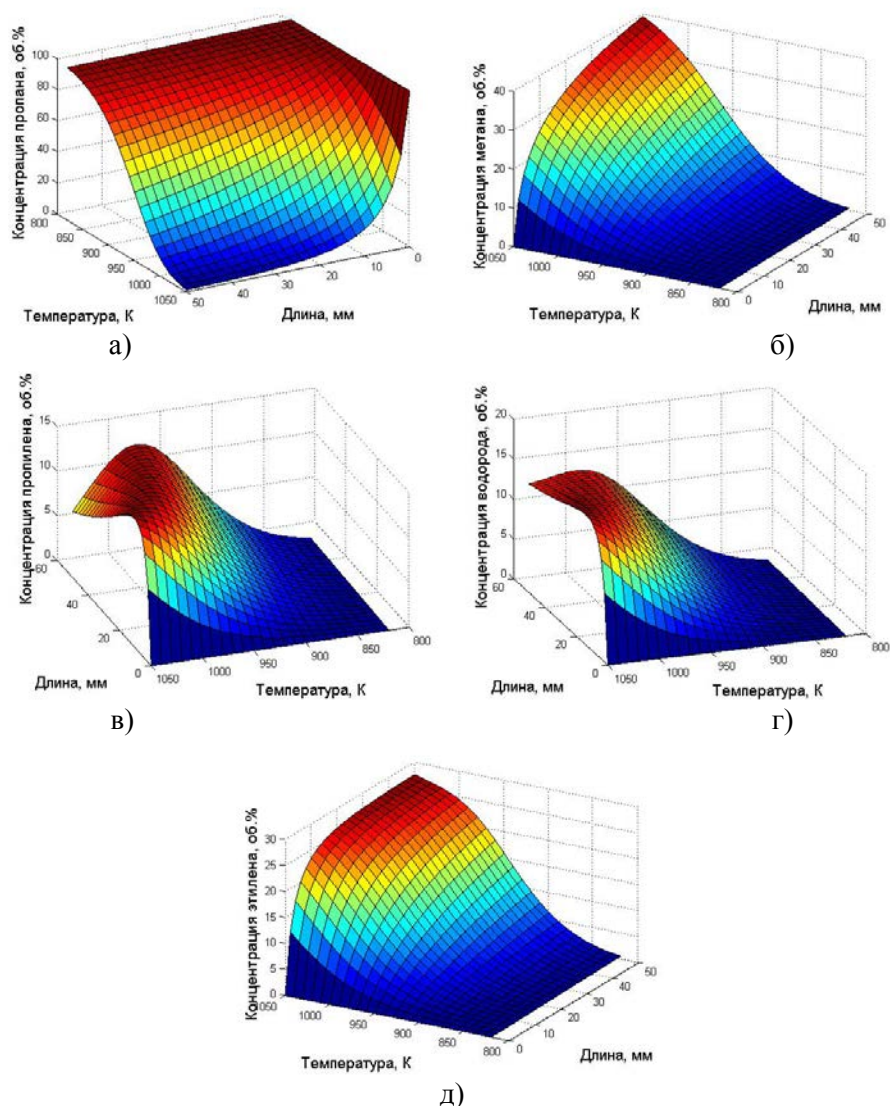


Рисунок 1. Теоретические зависимости концентраций основных веществ реакции от температуры по длине реакционной зоны.

Важнейший параметр процесса – температура – определяет степень превращения исходных веществ по реакциям, протекающим при пиролизе. Разложение пропана (рисунок 1-а) постепенно увеличивается с увеличением температуры, и полное превращение может быть достигнуто при более высоких температурах (около 1050 К). Обращает на себя очень небольшой температурный интервал (55 К), в котором происходит переход от едва заметной реакции к значительному превращению пропана: при переходе пристеночной температуры от 910 К до 965 К расход пропана увеличивается в 2,3 раза.

Выход метана с увеличением времени пребывания в реакционной зоне и пристеночной температуры непрерывно возрастает (рисунок 1-б). Постоянный рост доли пропилена наблюдается при температурном диапазоне 820-1000 К (рисунок 1-в). Чем выше температура, тем быстрее доля пропилена достигает своего максимального значения в начале реакционной зоны, а затем постепенно уменьшается. Аналогичный характер кривых имеет молекула водорода (рисунок 1-г).

Образование этана и ацетилена наблюдается при температурах 900 К и 950 К соответственно, при более низких температурах их содержание близко к нулю (рисунок 2). При высоких температурах график концентрации этана проходит через максимум, доля ацетилена с ростом температуры постепенно увеличивается и превосходит содержание этана.

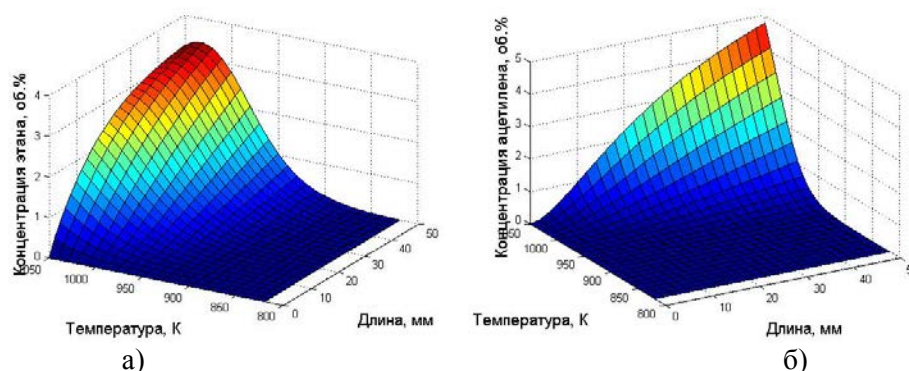


Рисунок 2. Теоретические зависимости концентраций этана и ацетилена от температуры по длине реакционной зоны.

На рисунок 3 представлена зависимость скорости образования этилена от температуры при разных расходах смеси. При более низких температурах (820-965 К) скорость увеличивается с ростом температуры. Повышение скорости реакции объясняется увеличением активности этильного и *n*-пропильного радикалов. Температурный оптимум составляет 965-995 К, который увеличивается с повышением скорости расхода смеси. При дальнейшем повышении пристеночной температуры скорость образования этилена снижается и повышается доля побочных продуктов реакции.

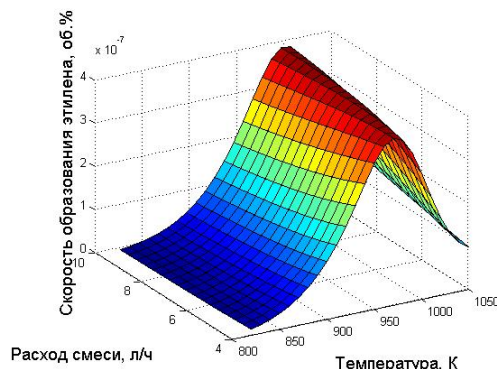


Рисунок 3. Зависимость скорости образования этилена от температуры при разных расходах смеси.

На рисунке 3 представлена зависимость скорости образования этилена от температуры при разных расходах смеси. При более низких температурах (820-965 К) скорость увеличивается с ростом температуры. Повышение скорости реакции объясняется увеличением активности этильного и n-пропильного радикалов. Температурный оптимум составляет 965-995 К, который увеличивается с повышением скорости расхода смеси. При дальнейшем повышении пристеночной температуры скорость образования этилена снижается и повышается доля побочных продуктов реакции.

Однако, если расчеты динамики однокомпонентного газа в ограниченных внутренних объемах в ламинарном режиме дают правильную физическую картину, то использование тех же пакетов в случаях смешения многокомпонентных газов, интенсивной теплопередачи и наличия химических реакций, меняющих объем реакционной среды, выходит за границы применимости ANSYS Fluent.

Поэтому, с коллегами из Института катализа имени Г.К. Борескова и МГУ имени Н.П. Огарёва начата работа по разработке математической модели процесса пиролиза пропана, включающая в себя законы сохранения массы, импульса, энергии, дополненные уравнениями для концентраций химических веществ.

Систему уравнений, описывающую течение многокомпонентного реагирующего газа, в векторном виде можно представить следующим образом:

$$\frac{\partial U}{\partial t} + \frac{\partial (F^{(1)}(U) - H^{(1)}(U))}{\partial x} + \frac{\partial (F^{(2)}(U) - H^{(2)}(U))}{\partial y} = Q \tag{1}$$

где

$$U = \begin{pmatrix} \rho \\ \rho Y_i \\ \rho u \\ \rho v \\ E \end{pmatrix}, F^{(1)}(U) = \begin{pmatrix} \rho u \\ \rho u Y_i \\ \rho u^2 + p \\ \rho u v \\ (E + p)u \end{pmatrix}, F^{(2)}(U) = \begin{pmatrix} \rho v \\ \rho v Y_i \\ \rho u v \\ \rho v^2 + p \\ (E + p)v \end{pmatrix}, Q(U) = \begin{pmatrix} 0 \\ Q_i \\ 0 \\ 0 \\ S_h \end{pmatrix},$$

$$H^{(1)}(U) = \begin{pmatrix} 0 \\ J_{ix} \\ \tau_{xx} \\ \tau_{xy} \\ \tau_{xx}u + \tau_{xy}v + q_x \end{pmatrix}, H^{(2)}(U) = \begin{pmatrix} 0 \\ J_{iy} \\ \tau_{yx} \\ \tau_{yy} \\ \tau_{yx}u + \tau_{yy}v + q_y \end{pmatrix}.$$

$$J_{ix} = \rho D_{mi} \frac{\partial Y_i}{\partial x}, J_{iy} = \rho D_{mi} \frac{\partial Y_i}{\partial y},$$

$$q_x = \lambda \frac{\partial T}{\partial x} + \sum_{j=1}^M h_j \rho D_{mj} \frac{\partial Y_j}{\partial x}, q_y = \lambda \frac{\partial T}{\partial y} + \sum_{j=1}^M h_j \rho D_{mj} \frac{\partial Y_j}{\partial y},$$

$$\tau_{xx} = \mu \left(2 \frac{\partial u}{\partial x} - \frac{2}{3} \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} \right) \right), \tau_{yy} = \mu \left(2 \frac{\partial v}{\partial y} - \frac{2}{3} \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} \right) \right),$$

$$\tau_{xy} = \tau_{yx} = \mu \left(\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} \right).$$

$i = 1, 2, \dots, M, M$ – количество компонент в газовой смеси.

Здесь ρ – плотность, u, v – компоненты вектора скорости, Y_i – массовая концентрация i – ой компоненты, p – давление, $E = \rho \left(\varepsilon + \frac{u^2 + v^2}{2} \right)$ – удельная полная энергия, T – температура, Q_i – скорость образования или расхода i – ой компоненты, J_{ix}, J_{iy} – компоненты вектора диффузионного потока i – ого вещества, q_x, q_y – компоненты вектора потока тепла для смеси, D_{mi} – коэффициент диффузии i – ой компоненты, h_i – энтальпия i – ой компоненты, λ –

коэффициент теплопроводности смеси, μ – коэффициент динамической вязкости, S_h – нагрев или охлаждение в результате химической реакции.

Такая модель успешно была опробована для описания процесса пиролиза этана [5]. Для численного решения уравнений математической модели необходимо было использовать численные методы высокого порядка точности на неструктурированных сетках. В работе [6] описан метод построения ENO схемы на треугольной сетке. Идея алгоритма заключается в восстановлении данных в ячейках с помощью кусочно-линейной функции с сохранением TVD-свойств схемы. Данная схема позволяет с более высокой точностью рассчитывать газодинамические течения. Также приведена параллельная реализация алгоритма.

Рассчитанные концентрации веществ, участвующих в химической реакции пиролиза этана, соответствуют основным физико-химическим законам. Степень конверсии этана к моменту установления при указанных температурах составляет около 40% , что соответствует экспериментальным данным (42 %).

На рисунках 4-8 представлены распределения массовых долей основных компонент смеси.

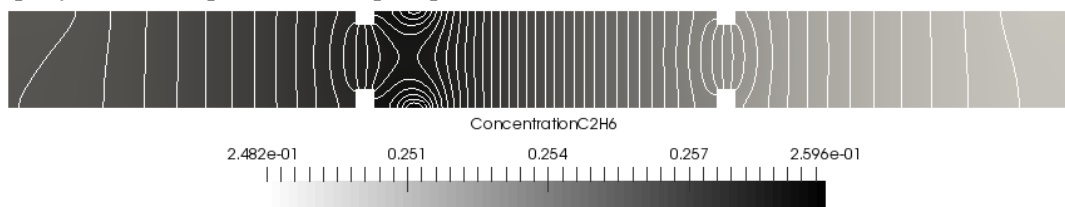


Рисунок 4. Распределение и изолинии массовой доли этана.

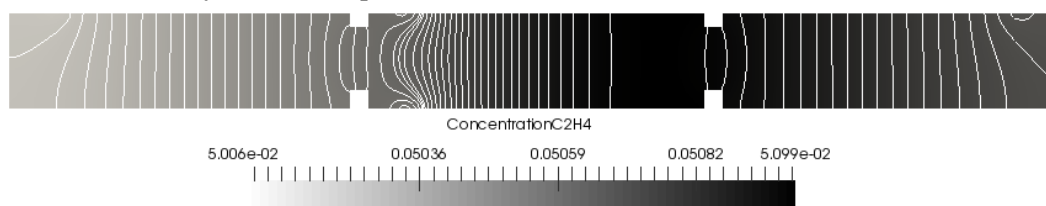


Рисунок 5. Распределение и изолинии массовой доли этилена.

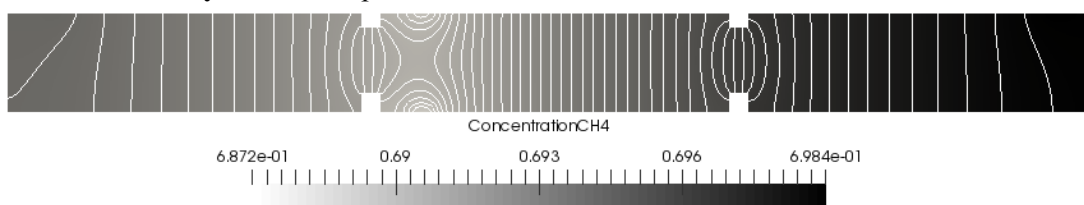


Рисунок 6. Распределение и изолинии массовой доли метана.

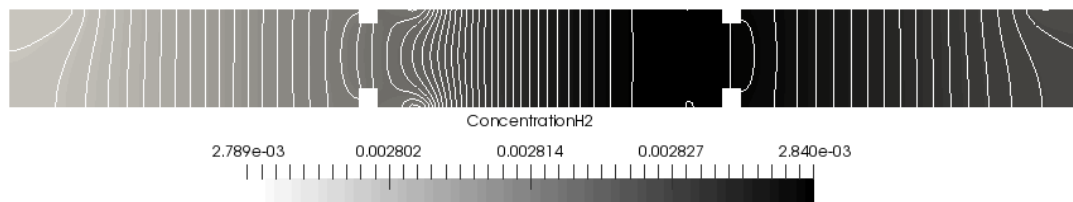


Рисунок 7. Распределение и изолинии массовой доли водорода.

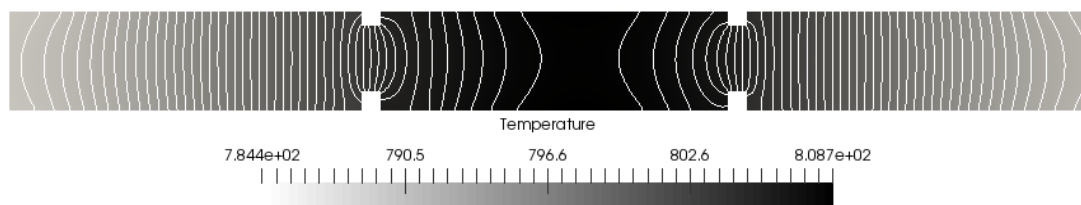


Рисунок 8. Распределение и изолинии температуры.

Максимальная температура наблюдается в зоне нагревательных элементов и в правой части реакционной зоны, которая удалена от входов газа, поэтому газ успевает прогреться. Следовательно, в этой области наблюдается максимальная концентрация продуктов пиролиза – этилена и водорода, за счет того, что реакция в зонах высоких температур происходит наиболее интенсивно. Защитный газ метан преимущественно сосредоточен в буферных зонах за счет постоянной его подачи через соответствующие вводы.

3. Заключение

Для более точного учета химических превращений в нестационарном потоке реагирующего газа планируется модификация модели с введением уравнений, построенных на основе радикального механизма пиролиза пропана (КМ). Предполагается, что такой учет позволит с большей точностью рассчитывать не только конверсию пропана с изменением концентрации целевого продукта – этилена, но и соотношения побочных продуктов реакции.

4. Литература

- [1] Снытников, В.Н. Автокаталитическое газофазное дегидрирование этана в «бесстеночном» реакторе / В.Н. Снытников, Т.И. Мищенко, Вл.Н. Снытников, О.П. Стояновская, В.Н. Пармон // Кинетика и катализ. – 2010. – Т. 51, № 1. – С. 12-20.
- [2] Snytnikov, V.N. Autocatalytic dehydrogenation of propane / V.N. Snytnikov, T.I. Mishchenko, I.G. Chernykh // Research on Chemical Intermediates. – 2014. – Т. 40, № 1. – С. 345-356.
- [3] Нурисламова, Л.Ф. Применение метода анализа чувствительности для построения кинетической модели химической реакции / Л.Ф. Нурисламова, И.М. Губайдуллин, Р.Р. Сафин // Электротехнические и информационные комплексы и системы. – 2015. – Т. 11, № 4. – С. 87-92.
- [4] Нурисламова, Л.Ф. Методика получения редуцированной математической модели химической реакции / Л.Ф. Нурисламова, И.М. Губайдуллин // Системы управления и информационные технологии. – 2014. – Т. 57, № 3.2. – С. 266-271.
- [5] Gubaidullin, I.M. Mathematical modeling of ethane pyrolysis using ENO schemes / I.M. Gubaidullin, E.E. Peskova, O.A. Stadnichenko // Information Technology and Nanotechnology (ITNT-2016). CEUR-WS.org. – 2016. – Vol-1638. – P. 578-587.
- [6] Губайдуллин, И.М. Построение параллельных алгоритмов высокого порядка точности для моделирования динамики реагирующих потоков / И.М. Губайдуллин, Р.В. Жалнин, Е.Е. Пескова, О.А. Стадниченко, В.Ф. Тишкин // Параллельные вычислительные технологии (ПаВТ'2017): короткие статьи и описания плакатов XI международной конференции. Российская академия наук; Суперкомпьютерный консорциум университетов России, 2017. – С. 288-296.

Numerical simulation of gas flow dynamics of propane pyrolysis

L. Nurislamova¹

¹Ufa State Petroleum Technological University, Kosmonavtov street, 1, Ufa, Russia, 450062

Abstract. Pyrolysis of lower alkanes is one of the major industrial processes for producing light olefins. Homogeneous pyrolysis of propane was studied in a reactor with external heating. Mathematical modeling of the gas chemistry processes is widely demanded and used to provide a large-scale transition from laboratory to demonstration and pilot units. The results of numerical modeling of the three-dimensional gas flow dynamics of propane pyrolysis in the reactor is based on the ANSYS Fluent with the addition a compact kinetic model are presented. The dependences of the yield of the reaction products on the length of the reaction zone are found for the variation in temperature and the flow rate of the feed mixture.

Keywords: propane, pyrolysis, propane pyrolysis mathematical model, low-temperature propane pyrolysis.