

Математическое моделирование процессов массо-теплопереноса на зерне катализатора каталитического крекинга

Р.М. Узянбаев^{1,2}, Р.Р. Юсупова¹, Э.Р. Гиззатова³

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

² Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Огарёва, Большевикская 38, Саранск, Россия, 430005

³Стерлитамакский филиал Башкирского государственного университета, проспект Ленина 49, Стерлитамак, Россия, 453103

Аннотация. Одним из важнейших процессов, обеспечивающих глубокую переработку нефти как за рубежом, так и в России, является процесс каталитического крекинга. Это крупнейший тоннажный процесс вторичной переработки нефти и занимает второе место по объему перерабатываемого сырья после его первичной перегонки. Изучение процессов на зерне катализатора необходимо для создания эффективных каталитических систем. Расчеты химического процесса на зерне катализатора проводят на основе решения уравнений балансов масс компонентов и тепла.

1. Введение

При использовании гетерогенного катализатора процессы массо- и тепло- переноса могут оказывать существенное влияние и эффективность работы каталитического реактора с гетерогенным катализатором определяется как термодинамикой и кинетикой химической реакции, так и процессами массо- и теплопереноса. В лабораторных экспериментах используют условия, в которых массо- и теплопереносом можно пренебречь, например, мелкие зерна катализатора и большие скорости потока. Но в промышленном реакторе этого сделать нельзя. Поэтому необходимо учитывать процессы тепло- и массопереноса в зерне катализатора и в приповерхностном слое газа или жидкости. Гетерогенно-каталитический процесс на зерне катализатора включает следующие стадии: 1) транспорт реагента к внешней поверхности катализатора, 2) транспорт реагента к внутренней поверхности катализатора, 3) адсорбцию реагента и реакцию на поверхности; десорбцию продуктов с поверхности, 4) обратный транспорт продуктов от внутренней и внешней поверхности.

В результате протекания химической реакции при недостаточно интенсивной диффузии концентрация реагента в зерне катализатора уменьшается. Концентрация в центре зерна ниже, чем на поверхности. Если поток недостаточно интенсивно омывает зерно катализатора, то молекулы реагента слабо диффундируют к поверхности катализатора и их концентрация на внешней поверхности ниже концентрации в потоке. Поэтому необходимо учитывать не только изменение концентрации вещества в результате реакции и диффузию молекул в порах катализатора, но и диффузию вещества через тонкий приповерхностный слой (внешнюю диффузию) вокруг частицы катализатора.

Кроме того, в результате протекания химической реакции в зерне катализатора выделяется тепло, температура в зерне повышается, при этом может увеличиться скорость реакции (по закону Аррениуса). Посредством теплопроводности тепло переносится к поверхности катализатора. Если теплопроводность зерна невелика, то температура в центре зерна может быть выше, чем на поверхности зерна. Если поток недостаточно интенсивно омывает зерно катализатора, то температура на поверхности может быть выше температуры в потоке. Поэтому необходимо учитывать тепловыделение или поглощение тепла в результате химической

реакции, перенос тепла посредством теплопроводности, обмен теплом между поверхностью зерна и потоком (внешний теплообмен).[1-5]

Протекание химической реакции с изменением числа молей реакции и, соответственно, изменением объема газовой фазы может привести к возникновению гидродинамического стефановского потока в направлении, в котором происходит уменьшение числа молей реагентов (к центру зерна, если реакция идет с уменьшением числа молей, и от центра – при увеличении числа молей). Стефановский поток возникает также из-за различия коэффициентов диффузии разных реагентов [6].

2. Математическое описание каталитического процесса в зерне катализатора

В связи с тем, что форма и размер внутренних образований, как правило, неодинаковы, каждое зерно катализатора будет иметь свою детальную структуру и соответствующее ей описание протекания реакции. Однако, так как отдельные внутренние образования имеют размеры от нанометра до микрометра, а одно зерно катализатора – от одного миллиметра до одного сантиметра, то одно зерно катализатора содержит $10^9 - 10^{14}$ более мелких частиц. К такой системе можно применить общие статистические подходы и рассматривать зерно катализатора как гомогенную среду, в которой протекает реакция со скоростью моль/(м³ зерна·с), а механизм переноса вещества и тепла описывается в рамках диффузионного механизма.

Процессы массопереноса в зерне в общем случае описываются уравнениями Стефана-Максвелла для каждого вещества. При рассмотрении зерна катализатора как гомогенной среды (квазигомогенная модель) предполагается, что обмен по температуре между газом в порах зерна и твердой фазой пористой среды проходит интенсивно. Тогда температуру T твердой фазы пористой среды и газа в каждой точке зерна можно считать одинаковой и процесс теплопереноса в зерне катализатора описывать известным уравнением теплопроводности. Сделав ряд приближений и перейдем в сферические координаты. В этих координатах уравнения для концентрации i -го компонента газа и для температуры на отдельном пористом зерне катализатора имеют вид:

$$r^2 \frac{\partial \omega_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial r} \left(D_{ei} r^2 \frac{\partial \omega_i}{\partial r} \right) + r^2 \frac{R_i}{\rho}, i = 1, 2, \dots, N \quad (1)$$

$$r^2 C_c \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda_e r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) + r^2 \sum_{j=1}^{N_r} Q_j W_j, \quad (2)$$

а граничные условия при

$$r = R_p:$$

$$D_{ei} R_p^2 \frac{d\omega_i}{dr} = R_p^2 \beta_i (\omega_i^0 - \omega_i) \quad (3)$$

$$\lambda_e R_p^2 \frac{\partial T}{\partial r} = R_p^2 \alpha (T^0 - T)$$

Граничные условия при

$$r = 0:$$

$$\frac{d\omega_i}{dr} = 0 \quad (4)$$

$$\frac{dT}{dr} = 0$$

Где C_c -теплоемкость зерна катализатора, Дж/(м³ зерна·К), λ_e -эффективный коэффициент теплопроводности зерна катализатора, Дж/(м·с·К), $j = 1, 2, \dots, N_r$ -номер реакции, Q_j -тепловой эффект j -ой реакции, Дж/моль, W_j -мольная скорость j -й реакции, т.е., здесь размерность скорости имеет вид моль/(м³ зерна·с), T -температура, К, ρ - плотность газовой смеси, г/м³, ω_i -массовая доля i -го вещества, $\Gamma_{i\text{-го вещества}}/\Gamma_{\text{смеси}}$, t – время, с, D_{ei} -эффективный коэффициент диффузии i -го вещества в пористой среде, м²/с, R_i - массовая скорость образования/расходования i -го компонента в единице объема гранулы, т.е., здесь размерность скорости имеет вид $\Gamma_{i\text{-го вещества}}/(\text{м}^3 \text{ зерна} \cdot \text{с})$, R_p -радиус зерна катализатора, м, T^0 -температуры в потоке, К, ω_i^0 -массовая доля i -го вещества в потоке, $\Gamma_{i\text{-го вещества}}/\Gamma_{\text{смеси}}$, β_i ,- коэффициент

массообмена между поверхностью зерна и потоком, м/с, α - коэффициент теплообмена между поверхностью зерна и потоком, Дж/(м²·с·К)[7-8]

3. Результаты

Используя математическую модель (1),(2) с граничными условиями (3),(4) произведены расчеты для зерна катализатора каталитического крекинга. За основу взята шестикомпонентная кинетическая модель с пятью реакциями[9]. Получена одномерная зависимость концентрации и температуры от радиуса в некоторый момент времени в виде поверхности на плоскости сечения гранулы, проходящей через ее центр.

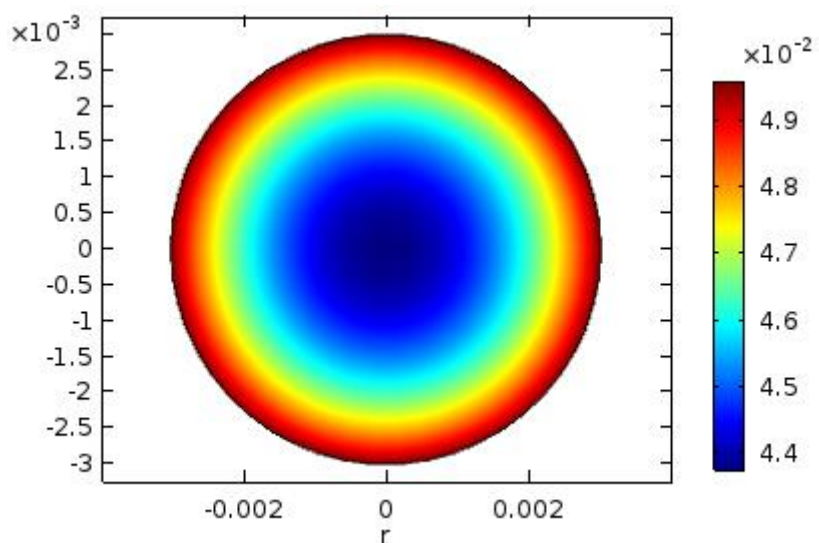


Рисунок 1. График зависимости концентрации(вакуумный газойль) от r.

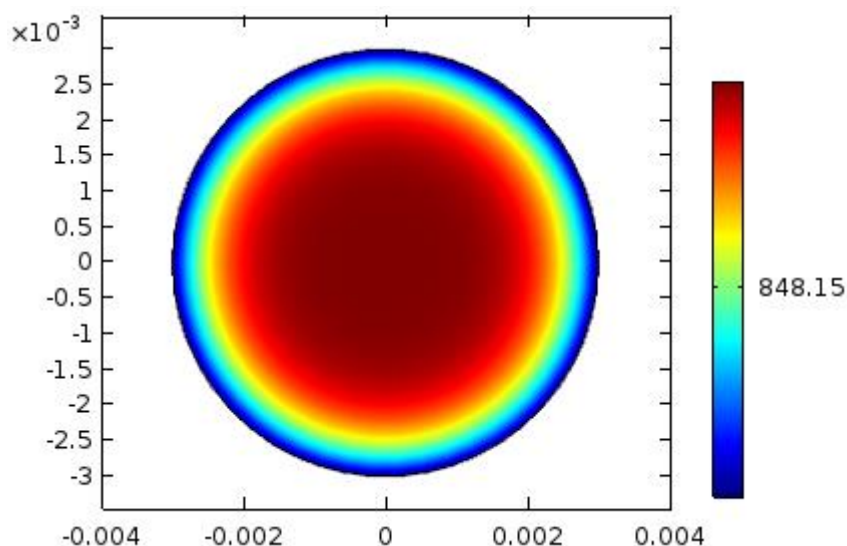


Рисунок 2. График зависимости температуры от r.

4. Литература

- [1] Слинко, М.Г., Основы и принципы математического моделирования каталитических процессов // Ин-т катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, 2004.
- [2] Бесков, В.С. Моделирование каталитических процессов и реакторов / В.С. Бесков, В. Флокк–М.: Химия, 1991.
- [3] Бесков, В.С., Общая химическая технология – М.: Академкнига, 2005.
- [4] Франк-Каменецкий, Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике – М.: Наука, 1987.
- [5] Малиновская, О.А. Моделирование каталитических процессов на пористых зернах / О.А. Малиновская, В.С. Бесков, М.Г. Слинко – Новосибирск: Наука, 1975.
- [6] Кагырманова, А.П. Оптимизация формы и размеров зерна катализатора в трубчатых реакторах с неподвижным слоем катализатора, диссертация на соискание степени кандидата технических наук // Ин-т катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, 2009.
- [7] Жоров, Ю.М. Термодинамика химических процессов – Москва, Химия, 1985.
- [8] Губайдуллин, И.М. Математическое моделирование динамических режимов окислительной регенерации катализаторов в аппаратах с неподвижным слоем // Автореферат – Уфа, 1996.
- [9] Behjat, Y. CFD analysis of hydrodynamic, heat transfer and reaction of three phase riser reactor / Y. Behjat, S. Shahhosseini, M.A. Marvast // Chemical Engineering Research and Design. – 2011. – Vol. 89. – P. 978-989.

Mathematical modeling of mass-heat transfer processes on the grain of a catalytic cracking catalyst

R.R. Yusupova¹, R.M. Uzyanbaev^{1,2}, E. R. Gizatova³

¹Ufa State Petroleum Technological University, 1 Kosmonavtov St., Ufa, Russia, 450062

²National Research Mordovia State University, 68 Bolshevistskaya St., Saransk, Russia, 430005

³Sterlitamak Branch of Bashkir State University, 49 Lenin Avenue, Sterlitamak, Russia, 453103

Abstract. The catalytic cracking process is one of the most important processes. This is the largest tonnage process of oil production and takes the second place in oil production after its primary distillation. The study of processes on the catalyst grain is necessary to create effective catalytic systems. The calculations of the chemical process on the catalyst grain are carried out on the basis of solutions of the equations of balance of the mass of components and heat