

Математическо моделиране на преносните процеси в периодичен каталитичен реактор

Иванка Желева

Mathematical modeling of transport phenomena in periodical catalytic reactor A mathematical model of a catalytic reactor working in non-steady-state conditions is proposed. A numerical algorithm for solving the model equations is developed. Preliminary results are presented graphically and briefly commented.

Key words: Transport Phenomena, Mathematical Modeling, Catalytic Periodic Reactor.

ВЪВЕДЕНИЕ

Един от възможните методи за реализация на каталитичните процеси в нестационарни условия е циклична смяна на посоката, в която се подава реакционната смес в слоя катализатор [1-3]. При този метод студеният газов поток постъпва в слой от предварително загрят катализатор, в резултат на което се създават условия за формиране на топлинен фронт, движещ се по посока на филтрацията на газа. Периодичната промяна на посоката на движение на реагиращия поток позволява да се ограничи движението на фронта в слоя катализатор и едновременно да се формира в него достатъчно широка високотемпературна зона, осигуряваща протичането на химичния процес. Директният топлообмен между горещия катализатор и студения газов поток спомага за интензивното прогичане на топлинните процеси в слоя. Това дава възможност за използването на нестационарния метод за провеждане на процеси, при които количеството генерирана топлина е недостатъчно за реализиране на автотермичен режим на работа на каталитичния реактор по класическите стационарни схеми.

В литературата има някои теоретични и експериментални работи, онасящи се до конкретни нестационарни режими на каталитични реактори, например за окисляване на серен диоксид [4– 9], обезвреждане на отпадъчни гадове, съдържащи органични примеси [10–13] или азотни оксиди [14], които са явно несостатъчни за пълното поздраване на работата на тези реактори в нестационарни условия.

В тази работа се предлага математически модел на реактор с неподвижен слой катализатор, работещ в нестационарни условия чрез периодична промяна на посоката на входящата реагираща смес, при което е възможно по-пълно да се изучи влиянието на различните определящи параметри върху работата на реактора.

ИЗЛОЖЕНИЕ

Реакторът, представлява цилиндрична тръба с радиус R и дължина L , е запълнен със слой катализатор, представляващ слой еднакви порести сфери с радиус r_c (Фиг. 1.). През сечението $Z = 0$ в момента $t = kt_c$ ($k = 0, 1, 2, \dots$) се подава реагиращата смес със скорост $V(R')$. След време $t_c / 2$, т.е. в моментите $t = kt_c + t_c / 2$ ($k = 0, 1, 2, \dots$) подаването на газовата смес става от сечението $Z = L$. Така се реализира периодично повтаряща се картина на течението на газа в слоя катализатор. Тук t_c е времето за извършване на един цикъл, което е постоянно при работата на реактора.

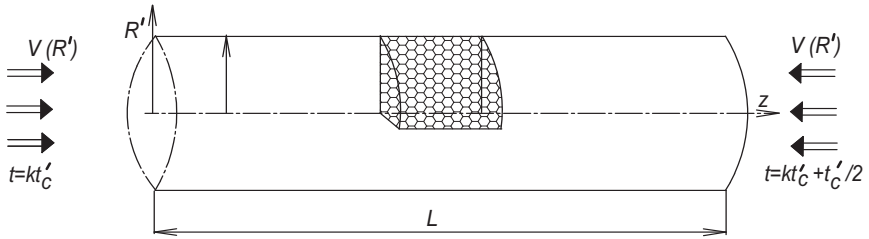


Fig.1

Фиг. 1 Схема на каталитичния реактор

За описание на концентрационното и температурното поле в реактора ще използваме двумерен псевдохомогенен модел [22], който включва следните предположения и допускания:

- Извършва се обмен на вещество и топлина в радиално направление чрез ефективна дифузия и топлопроводност по законите на Фик и Фурие;
- Поради високите скорости на газовата смес, характерни за работата на индустриалните реактори, ефективната аксиална топлопроводност и дифузия се пренебрегват и се приема, че в аксиално направление се извършва обмен на вещество и топлина само по конвективен път;
- Прието е, че каталитичното зърно е изотермично и процесите, протичащи на повърхността на каталитизатора са квазистационарни; Такова допускане е оправдано за промишлени процеси, протичащи при налягания, близки до атмосферното;
- Химичната реакция е екзотермична и поради това се генерира определено количество топлина.

При направените предположения уравненията, описващи процеса в цилиндрични координатна система (R', φ, Z) (Фиг.1) са

$$\begin{aligned} \varepsilon(R') \frac{\partial C}{\partial t} + V(R') \frac{\partial C}{\partial Z} &= \frac{1}{R'} \frac{\partial}{\partial R'} \left(D_r R' \frac{\partial C}{\partial R'} \right) - k_0 C \exp(-E/R_g T) \\ [(1 - \varepsilon(R')) \rho_k c_p + \varepsilon(R') \rho_g c_g] \frac{\partial T}{\partial t} + V(R') \frac{\partial T}{\partial Z} &= \\ &= \frac{1}{R'} \frac{\partial}{\partial R'} \left(\Lambda_r R' \frac{\partial T}{\partial R'} \right) + Q k_0 C \exp(-E/R_g T) \end{aligned} \quad (1)$$

Тук R_g е газоната константа, а $\varepsilon(R')$ е порьозността на слоя (за която предполагаме, че зависи само от R' и е еднаква във всички аксиални сечения на реактора $Z = Z^*$, $0 \leq Z^* \leq L$). Q е топлинен ефект на реакцията, Λ_r е коефициент на ефективна радиална топлопроводност, D_r е коефициент на ефективна радиална дифузия, T – температура, C - концентрация на продукта на реакцията.

Граничните условия, при които се търси решение на системата диференциални уравнения (1) са

$$t = 0: \quad T = T_k, \quad V = V(R'), \quad C = 0; \quad (2)$$

$$t = k.t'_c \quad (k = 0, 1, 2, \dots) \text{ and } Z = 0: \quad V = V(R'), \quad C = C_0, \quad T = T_0;$$

$$t = k.t'_c + t'_c/2 \quad (k = 0, 1, 2, \dots) \text{ and } Z = L:$$

$$\frac{\partial C}{\partial R'} = \frac{\partial T}{\partial R'} = 0 \quad \text{at } R' = 0;$$

$$\frac{\partial C}{\partial R'} = 0, \quad -\Lambda_r \frac{\partial T}{\partial R'} = A(T - T_*) \quad \text{at } R' = R.$$

Тук A е размерен коефициент на топлоотдаване през изолираната стена на реактора. Последното равенство представлява баланс на топлината върху стената на реактора. За топлоизолиран реактор с азбестова вата или с шамотни тухли с дебелина 200 mm стойността на A е $A = 0.1 \cdot 10^5 \text{ kkal/m}^2 \cdot \text{s} \cdot ^\circ\text{C}$.

Обезразмеряваме системата уравнения (1) и граничните и начални условия (2) като връзката между размерните и безразмерните величини е

$$c = C/C_0, B = T/T_0, B_k = T_k/T_0 - 1, \theta_* = T^*/T_0 - 1, z = Z/z_0, z_l = L/z_0$$

$$z_* = Z_*/z_0, v(r) = V(R')/V_0, t = V_0/z_0, t_* = \tau \cdot V_0/z_0, c_p = \frac{\rho_0 c_0}{\rho_g c_g},$$

$$q = QC_0/(\rho_g c_g T_0), \alpha_r = E/R_g T_0, k = z_0 k_0 \cdot \exp(-E/R_g T_0)/V_0, \\ d_r = z_0 D_r(R')/R^2 V_0, \lambda_r = z_0 \lambda_r(R')/R^2 V_0, r = R'/R, \\ t = t'_c z/V_0, \alpha = RA/\lambda_r(R).$$

Така стигаме до уравненията:

$$\frac{\varepsilon(r)}{c_p} \frac{\partial c}{\partial \tau} + v(r) \frac{\partial c}{\partial z} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (d_r r \frac{\partial c}{\partial r}) - k.c.\exp(\alpha_r \frac{\theta}{1+\theta}) \quad (3)$$

$$[(1-\varepsilon(r)) + \frac{\varepsilon(r)}{c_p}] \frac{\partial \theta}{\partial \tau} + v(r) \frac{\partial \theta}{\partial z} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (\lambda_r r \frac{\partial \theta}{\partial r}) + q.k.C.\exp(\alpha_r \frac{\theta}{1+\theta}),$$

Решението на уравненията (3) се търси при следните гранични и начални условия

$$\tau = 0: \quad \theta = \theta_k, v = v(r), c = 0, \theta = 0; \quad (4)$$

$$\tau = k.t_c \quad (k = 0, 1, 2, \dots) \text{ and } z = 0: v = v(r), c = 1, \theta = 0$$

$$\tau = k.t_c + t_c/2 \quad (k = 0, 1, 2, \dots) \text{ and } z = z_l:$$

$$\frac{\partial c}{\partial r} = \frac{\partial \theta}{\partial r} = 0 \text{ at } r=0;$$

$$\frac{\partial c}{\partial r} = 0, -\frac{\partial \theta}{\partial r} = \alpha(\theta - \theta_k) \text{ at } r = 1.$$

Тук $\alpha = RA/\lambda_r(R)$.

Ако заместим в израза за c_p реалните стойности на параметрите, оказва се, че $c_p \approx 10^3$. Тогава от първото уравнение на (3) следва, че времето за преминаването на концентрационната вълна, което е от порядък $L\varepsilon(r)/c_p V_0 \tau$ е около 2 секунди е съществено по-малко от времето за преминаване на топлинната вълна $L(1-\varepsilon(r))/V_0$, т.е. около час и половина. Тъй като превключването става след време от порядъка на един час, то в уравненията (3) може да се пренебрегнат членовете от порядъка на c_p^{-1} . Тогава уравненията стават:

$$v(r) \frac{\partial c}{\partial z} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (d_r r \frac{\partial c}{\partial r}) - k.c.\exp(\alpha_r \frac{\theta}{1+\theta}) \quad (5)$$

$$[(1-\varepsilon(r)) + \frac{\varepsilon(r)}{c_p}] \frac{\partial \theta}{\partial \tau} + v(r) \frac{\partial \theta}{\partial z} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (\lambda_r r \frac{\partial \theta}{\partial r}) + q.k.C.\exp(\alpha_r \frac{\theta}{1+\theta})$$

За моделирането на порьозността на слоя близо до стената на апарата са използвани различни методи. В [15-16] се предполага, че порьозността на слоя в пристенната област се изменя по експоненциален закон, а в [17] се използва степенна функция. За отчитане на неравномерната пористост в адсорбиционен апарат е използван двузонен модел [18], който предполага стъпаловиден профил на порьозността. При този метод в пристенния участък на апарата се задава по-голяма порьозност, отколкото в централната част на апарата, като топлообменът и масообменът между двете зони не се отчита.

В тази работа за отчитане влиянието на пристенните ефекти близо до стената на реактора, породени от различната порьозност на каталитичния слой по

радиуса на апарта, са използвани две моделни поведения на зависимост на c и v от радиуса на тръбата – в първия случай $\varepsilon = \varepsilon_0$, $v = 1$ (постоянни стойности на пористостта и локалната скорост на газа), а във втория случай се отчита пристенния ефект [15]

$$\varepsilon(r) = \varepsilon_0 \left[1 + \exp\left(1 - 2 \frac{R(1-R)}{\xi d_c}\right) \right] \quad (6)$$

$$v(r) = g(r) / 2 \int_0^1 r g(r) dr$$

$$g(r) = 1 - \exp\left(4n / (4-n) \frac{R(1-R)}{d_c}\right) \left(1 - n \frac{R(1-R)}{d_c}\right)$$

Където $a = 4n / (4-n)$ и за $0.1 < Re_p < 1$ приемаме

$$: n = 112.5 - 26.31 Re_p - 10.97 Re_p^2 - 0.1804 Re_p^4;$$

За $1 \leq Re_p \leq 1000$:

$$n = -1803 + 201.61(\ln Re_p + 4) - 3737(\ln Re_p + 4)^{1/2} - 8399(\ln Re_p + 4)^{1/3}$$

и за $1000 \leq Re_p$: $n = 27$.

Тук $Re_p = V_0 d_c / v$ е числото на Рейнолдс, а ξ коефициент, който приема стойности 3, 5, 10, 20, 30. При този подход, за опростяване на задачата се пренебрегва влиянието на температурата върху скоростта на газа.

Изчисленията бяха проведени за моделна реакция окисление на бутан върху медно-окиселен катализатор ИКТ. Кинетичните характеристики на този процес са изведени при допускането, че порядъкът на реакцията е първи по отношение на окисляемото вещество, а поради излишека на кислород, реакционната скорост не зависи от концентрацията му [23]. Влиянието на вътрешнодифузионното съпротивление се отчита чрез използване на наблюдаемите кинетични параметри за съответния размер на катализаторния елемент [24]. За катализатор със сферична форма с диаметър $d_c = 0.5 \text{ mm}$ наблюдаваната енергия на активация е E_n и честотният фактор k_0 за моделната реакция на окисление са

$$E = 53.71 \text{ kJ/mol} = 12.82 \text{ kkal/mol}, k_0 = 0.32 \cdot 10^8 \text{ sec}^{-1}.$$

За пресмятанятия на ефективния коефициент на дифузия D_r се използва следната критериална зависимост [19]:

$$\frac{D_r}{D_m} = 0.28 + 0.09 \cdot Re_e \cdot Sc$$

където $A = 0.28$, $B = 0.09$ (за сферично зърно на катализатора при условие, че $(2R / d_c > 15)$)

$$Re_e = \frac{v_e \cdot d_c}{v} = \frac{4 \cdot v_c}{a \cdot v},$$

(v_e е скорост на газа между катализаторните зърна $v_e = v(r) / \varepsilon(r)$),

$a = \frac{6}{d_c} [1 - \varepsilon(r)] [m^2 / m^3]$ е специфична повърхност на слоя,

$Sc = \frac{v}{D_m}$ е числото на Струхал, D_m е коефициент на молекулярна

дифузия на реагиращия компонент във въздуха, а v е кинематичният вискозитет на газовата смес.

За пресмятане на ефективния коефициент на радиален топлообмен използваме критериалното съотношение [20, 21]

където

$$\lambda_r = \lambda_{st} + \lambda_{din},$$

$$\frac{\lambda_{st}}{\lambda_g} = \varepsilon + (1 - \varepsilon) \frac{1}{0.12 + \frac{2}{3} \frac{\lambda_g}{\lambda_c}}$$

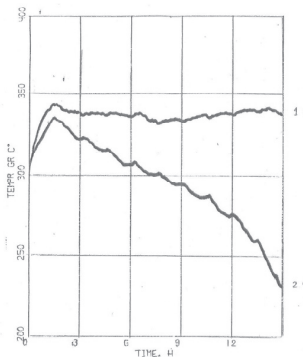
$$\lambda_{din} = \frac{0.0025}{1 + 46(2R/d_c)^2} Re', \quad Re' = d_c \cdot v / \nu.$$

Тук λ_g е коефициент на топлопроводността на газа, а λ_c е коефициент на топлопроводността на катализатора.

Системата (5) с граничните условия (4) се решава числено с неявна диференчна схема с итерации 27

При получаване на температурните полета вътре в реактора показателно е положението на горящата точка и стойността на максималната температура в реактора. На Фиг.2 е показано изменението на максималната температура в катализаторния обем във времето. Крива 1 е получена при условие, че $\varepsilon =$ константа, а крива 2 – при зададени функции $\varepsilon(r)$ и $\nu(r)$ по формула (6). Останалите параметри имат съответно стойности $L = 2 \text{ m}$, $\varepsilon_0 = 0.4$, $C_0 = 0.000125 \text{ kmol/m}^3$, $T = 20^\circ\text{C}$, $V_0 = 0.4 \text{ m/sec}$, $d_c = 0.01 \text{ m}$.

От фигурата се вижда, че ако $\varepsilon =$ константа, след 6 – 8 превключвания на посоката на подаване на реакционната смес, в реактора се установява високотемпературен, периодично повтарящ си устойчив режим. При отчитане на изменението на линейната скорост в радиално направление поради различната пористост на катализаторния слой, се вижда, че при същите условия на работа на реактора максималната температура постепенно се понижава и реакторът преминава към нискотемпературен режим. За поддържане на необходимия режим на работа в този случай трябва да се намали времето на превключване или дължината на реактора.



Фиг. 2 Положение на горящата точка при $\varepsilon =$ константа (крива 1) и при зададена линейна функция $\varepsilon(r)$ (крива 2)

Отчитането на радиалната нехомогенност при реакторите с неподвижен слой катализатор, работещи в нестационарни условия чрез периодична смяна на посоката на подаване на реагиращата смес, за разлика от класическите реактори, работещи в стационарни условия, е от съществено значение за точното познаване на протичащите процеси и за тяхното ефективно проектиране и управление.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработен е адекватен математически модел на преносните процеси в каталитичен реактор, работещ в нестационарни условия чрез периодична смяна на посоката на подаване на реагиращата газова смес. Моделът е основан на законите за запазване на масата и енергията. При някои опростяващи предположения, той съдържа две частни диференциални уравнения – за температурата и концентрацията на продукта от каталитичната реакция. Коректно е поставена математическа задача за решаване на моделните уравнения като са поставени адекватни начални и гранични условия.

Разработен е алгоритъм за числено решаване на системата частни диференциални уравнения на модела, основан на диференчни разлики и неявна итерационна схема.

Получени са резултати за положението на горящата точка в два случая – при предположение, че скоростта и поръзността са константи и при предположение, че неравномерността на поръзността около стените на реактора се отчита като линейна функция на радиуса на апарата.

Доказано е, че за по-доброто познаване и управление на процесите в каталитичен реактор, работещ в нестационарни условия чрез периодична смяна на посоката на подаване на реакционната смес е необходимо да се отчита радиалната нехомогенност на всички функции.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Boreskov G. K., Matros Yu. Sh., Kiselov O. V., Bunimovich G. A. *Docl. AN SSSR*, 1977, v.237, № 1, p. 160.
- [2] Boreskov G. K., Matros Yu. Sh., *Applied Catalysis*, 1983 a, v. 5, pp. 337 – 344
- [3] Boreskov G. K., Matros Yu. Sh., *Catal. Rev. Sci. Eng* 25 (1983), 183.
- [4] Боресков Г.К., Г.А. Бунимович, Ю. Ш. Матрос, А.А. Иванов Кенетика и катализ, 22 (1982), 2, 402 – 406.
- [5] Sapundzhiev Chr., Bunimovich G. A., Matros Yu. Sh., *Izvestia po chimii, Bulgarian Academy of sciences*, 1984, 17, 3, 298 – 304.
- [6] Sapundzhiev Chr., Grozev G., Elenkov D. *Chem Eng. & Technol*, 1990, v 13, № 2, pp 130 - 135.
- [7] Боресков Г.К., Ю. Ш. Матрос и др. Цветные металлы, 2 (1984), 28
- [8] Matros Yu. Sh., Goldman O. V., Bunimovich G. A., *Non – ferrous metals*, 1986, 7, 46 - 49.
- [9] Boreskov G. K., Matros Yu. Sh., Bunimovich G. A., et. El. *Nonstady – state proceses in chemical reactors Novosibirsk*. 1982, 80-84.
- [10] Matros Yu. Sh., Noskov A. S. Chumachenko U. A., Goldman O. V., *Chem. Eng. Sci.*, 1988, v. 43, № 8, pp 2061 – 2066.
- [11] Boreskov G. K., Matros Yu. Sh., Lugavskoi V. I., Bunimovich G. A., *Puzhilova Teor. osnovi chim. tekhnologii* 18, № 3, 1984, pp 328 - 332.
- [12] Sapundzhiev Chr., Bunimovich G. A., Drobishevich V. I., Grozev G. et al. *Teor. osnovi khim. tekhnologii* 1988, v 22, № 3, pp 349 - 355.
- [13] Eigenberger G., U. Nieken *Chem. Eng. Sci.* 43, № 8, 1988, pp 2109 – 2111.
- [14] Bobrova L. N., E. M. Slavinskaya, A. S. Noskov, Yu. Sh. Matros *Reaction kinetics and Catalysis letters* 1988 vol. 37, № 2, 1988, 267 – 272
- [15] Vortmeyer D., Schuster J. *Chem. Eng. Sc.*, 1983, v. 38, № 10, pp 1691 – 1699=
- [16] Vafai K., Alkire B. L., Tien C. L. *Trans ASME Journal Heat Trans.* 1985, vol. 107, № 3, pp 642 – 647.
- [17] Сиромятников Н.И., В.Н. Королев и др. *Тепломасообмен VII*, Минск, 6 (1984), ч.11 48 – 54.
- [18] Naumov Yu. B. , Gelperin I. I. et. al. *Khimicheskaya promishlenost*, 1986, № 8, p 463

[19] Aerov M. E., Todev O.M., Narinskii D.A. Apparatuses with Steady – state grain layer. Leningrad, 1979 pp 173.

[20] De Wash A. P., Froment G. F. Chem. Eng. Sci., 1972, vol. 27, pp 567 – 576.

[21] Kukharni B. D., L. K. Doraiswami Catal. Rev. Sci. Eng. 1988, vol. 22, № 3, pp 431 – 483.

[22] Froment G. F. Heat and mass transfer in fixed bed cataliting reactors. 5 International summer school “Modelling of Heat and mass transfer processes and Chemical Reactors”. Bulgaria. 1985.

[23] Popovskii V. V., Sozonov V. A., Chermoshenzceva G. K., Panarina T. L., Eliseeva L. F. ||| Vsesouznaya konferentzia “Katalitichesкая otchistka gasov” Novosibirsk, 1981, v. 1, pp 80.

[24] Malinovskaya O. A., Beskov V. C., Slinko M. G. Models of catalytic processes on porous grains, Novosibirsk, 1975, p. 264.

[25] Дурнов В.К., В.И. Тимофеев Инженерно-физичен журнал 22 (1972№, № 1, 107.

[26] Ergun S. Chem Eng. Progr. 48 \1952], No 2, p 89

[27] Samarskii A. A., Theory of diskret differential equations Moskow, Nauka, 1978.

За контакти:

Доц. д-р Ив. Желева, Катедра “ТХЕ”, Русенски университет “Ангел Кънчев”, тел.: 082-888 585, e-mail: izheleva@uni-ruse.bg

Докладът е ренцензиран