

УДК 519.63

Нестационарное математическое моделирование реактора гидроочистки прямогонного бензина*

Баязитова А.И.¹, Щепотьев Е.О.¹, Губайдуллин И.М.^{1,2}

ФГБОУ ВО «УГНТУ»¹, Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН²

Аннотация: Предложена нестационарная многомасштабная математическая модель процесса гидроочистки прямогонного бензина в неподвижном слое катализатора. Модель объединяет химическую кинетику, диффузию и теплопроводность внутри пористой гранулы, конвективный и радиальный перенос в слое, тепловой баланс и изменение давления. Связь между масштабами задается условиями массо- и теплообмена на поверхности гранулы. Концентрации и температура рассматриваются как функции времени, продольной и радиальной координат реактора, а внутри гранулы вводится дополнительная пространственная координата. После пространственной дискретизации методом конечных объемов исходная система уравнений в частных производных сводится к большой жесткой системе обыкновенных дифференциальных уравнений. Для интегрирования применяются неявные методы BDF и Radau IIA.

Ключевые слова: гидроочистка, нестационарная модель, неподвижный слой, пористая гранула, тепломассоперенос, метод линий, BDF, Radau.

1. Структура математической модели

Процесс в каталитическом реакторе протекает одновременно на нескольких пространственных масштабах. На уровне активных центров задаются скорости химических реакций. Внутри пористой гранулы реагенты диффундируют к активной поверхности, а образующиеся продукты движутся к внешней границе частицы. В слое катализатора смесь переносится вдоль реактора, перераспределяется по радиусу, нагревается за счет химических реакций и теряет давление. Поэтому отдельное рассмотрение только кинетики или только гидродинамики не позволяет описать взаимное влияние процессов [1].

Рассматривается цилиндрический реактор длиной L и радиусом R . Координата $z \in [0, L]$ направлена вдоль потока, $r \in [0, R]$ является радиальной координатой, t обозначает физическое время. Для описания процессов внутри гранулы вводится локальная координата $\xi \in [0, R_p]$, где R_p – эквивалентный радиус частицы. Таким образом, полная модель зависит от переменных (t, z, r, ξ) .

Для компонента i используются концентрация $C_i(t, z, r)$ и локальный молярный поток

$$J_i = u_z C_i. \quad (1)$$

Суммарная концентрация газовой смеси, полный молярный поток и скорость опре-

*Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН FMRS-2025-0031 «Компьютерное моделирование химических и химико-технологических процессов: разработка и тестирование новых алгоритмов и программ».

деляются соотношениями

$$C_{\Sigma} = \frac{P}{RT}, \quad J_{\Sigma} = \sum_i J_i, \quad u_z = \frac{J_{\Sigma}}{C_{\Sigma}}. \quad (2)$$

Молярные доли находятся как $y_i = C_i/C_{\Sigma} = J_i/J_{\Sigma}$. Свойства смеси – молярная масса, плотность, теплоемкость, вязкость и теплопроводность – пересчитываются по локальным значениям T , P и y_i . Компонентный состав сырья задается набором репрезентативных веществ, достаточным для расчета состава и теплофизических свойств смеси.

2. Кинетика и процессы в грануле катализатора

Химические превращения описываются системой из N_r реакций. Собственная скорость реакции j задается выражением типа Лэнгмюра–Хиншельвуда:

$$r_j^{\text{int}} = k_j(T_p) \frac{\prod_i p_i^{\alpha_{ij}}}{\left(1 + \sum_m K_m p_m\right)^{n_j}}, \quad k_j(T_p) = k_{0,j} \exp\left(-\frac{E_j}{RT_p}\right). \quad (3)$$

Здесь p_i – парциальное давление компонента i ; α_{ij} – порядок реакции по этому компоненту; K_m – коэффициент адсорбции компонента m ; n_j – показатель торможения реакции; $k_{0,j}$ и E_j – предэкспоненциальный множитель и энергия активации. Такая форма учитывает влияние реагентов и торможение реакции веществами, адсорбируемыми на поверхности катализатора.

Внутри гранулы учитываются нестационарная диффузия и химические реакции. Для геометрии с параметром m материальный баланс имеет вид

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_{i,p}}{\partial t} = \frac{1}{\xi^m} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi^m D_{\text{eff},i} \frac{\partial C_{i,p}}{\partial \xi} \right) + \rho_{\text{cat}} \sum_{j=1}^{N_r} \nu_{ij} r_{j,p}, \quad (4)$$

где ε_p – пористость гранулы; $D_{\text{eff},i}$ – эффективный коэффициент диффузии; ρ_{cat} – плотность каталитического материала; ν_{ij} – стехиометрический коэффициент. Значения $m = 1$ и $m = 2$ соответствуют цилиндрической и сферической геометрии.

Изменение температуры внутри гранулы описывается уравнением

$$(\rho c_p)_p \frac{\partial T_p}{\partial t} = \frac{1}{\xi^m} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi^m \lambda_{\text{eff},p} \frac{\partial T_p}{\partial \xi} \right) + \rho_{\text{cat}} \sum_{j=1}^{N_r} (-\Delta H_j) r_{j,p}. \quad (5)$$

В центре гранулы выполняются условия симметрии

$$\left. \frac{\partial C_{i,p}}{\partial \xi} \right|_{\xi=0} = 0, \quad \left. \frac{\partial T_p}{\partial \xi} \right|_{\xi=0} = 0. \quad (6)$$

На внешней поверхности связываются процессы внутри гранулы и в основном потоке:

$$-D_{\text{eff},i} \left. \frac{\partial C_{i,p}}{\partial \xi} \right|_{R_p} = k_{f,i} (C_i^s - C_i^b), \quad (7)$$

$$-\lambda_{\text{eff},p} \left. \frac{\partial T_p}{\partial \xi} \right|_{R_p} = h_{fs}(T_s - T_b). \quad (8)$$

Здесь индексы b и s относятся к основному потоку и поверхности гранулы; $k_{f,i}$ и h_{fs} – коэффициенты внешнего массо- и теплообмена.

Для связи с уравнениями слоя вычисляется средняя скорость реакции

$$\bar{r}_j = \frac{1}{V_p} \int_{V_p} r_{j,p} dV, \quad S_i = \rho_B \sum_{j=1}^{N_r} \nu_{ij} \bar{r}_j, \quad (9)$$

где S_i – источник или сток компонента в единице объема слоя, ρ_B – насыпная плотность катализатора. При необходимости результат решения внутри гранулы можно представить коэффициентом эффективности $\eta_j = \bar{r}_j / r_j(\mathbf{C}^s, T_s)$.

3. Нестационарные балансы в слое и гидродинамика

Материальный баланс компонента в осесимметричной постановке записывается как

$$\frac{\partial(\varepsilon_b C_i)}{\partial t} + \frac{\partial(u_z C_i)}{\partial z} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r D_{er,i} \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) + S_i, \quad (10)$$

где ε_b – порозность слоя, $D_{er,i}$ – эффективный коэффициент радиального переноса. Члены уравнения описывают накопление вещества, конвективный перенос вдоль реактора, радиальное перераспределение и химические превращения.

Тепловой баланс слоя имеет вид

$$C_{\text{heat}} \frac{\partial T}{\partial t} + \rho_g c_{p,g} u_z \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \lambda_{er} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + Q_{rxn}, \quad (11)$$

где C_{heat} – объемная теплоемкость системы газ–катализатор, λ_{er} – эффективная радиальная теплопроводность. Тепловой источник определяется средними скоростями реакций:

$$Q_{rxn} = \rho_B \sum_{j=1}^{N_r} (-\Delta H_j) \bar{r}_j. \quad (12)$$

Падение давления рассчитывается в квазистационарном приближении по уравнению Эргуна [2]:

$$-\frac{\partial P}{\partial z} = 150 \frac{(1 - \varepsilon_b)^2 \mu u_z}{\varepsilon_b^3 d_p^2} + 1.75 \frac{(1 - \varepsilon_b) \rho_g u_z^2}{\varepsilon_b^3 d_p}. \quad (13)$$

Первый член учитывает вязкостное, второй – инерционное сопротивление слоя. Давление влияет на плотность, скорость, парциальные давления и, следовательно, на кинетику и перенос.

Коэффициенты внешнего переноса определяются через критерии

$$Re_p = \frac{\rho_g u_z d_p}{\mu}, \quad Pr = \frac{c_{p,g} \mu}{\lambda_g}, \quad Sc_i = \frac{\mu}{\rho_g D_i}, \quad (14)$$

и корреляции для неподвижного слоя [3]

$$Nu = 2 + 1.1 Re_p^{0.6} Pr^{1/3}, \quad Sh_i = 2 + 1.1 Re_p^{0.6} Sc_i^{1/3}. \quad (15)$$

Тогда $h_{fs} = Nu\lambda_g/d_p$, $k_{f,i} = Sh_i D_i/d_p$.

Для слоя задаются начальные распределения $C_i^0(z, r)$ и $T^0(z, r)$. На входе определяются состав, температура и давление потока. На оси реактора выполняются условия симметрии, а на стенке – отсутствие массового потока и условие теплообмена:

$$\left. \frac{\partial C_i}{\partial r} \right|_{r=0,R} = 0, \quad \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=0} = 0, \quad -\lambda_{er} \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=R} = h_w(T - T_w). \quad (16)$$

4. Численное решение

Уравнения слоя дискретизируются по координатам z и r , а уравнения гранулы – по ξ . Для сохранения материального и теплового балансов используется метод конечных объемов. Конвективные потоки по продольной координате аппроксимируются направленной схемой, а диффузионные и теплопроводные члены – консервативными центральными разностями. После пространственной дискретизации методом линий получается система

$$\frac{d\mathbf{Y}}{dt} = \mathbf{F}(t, \mathbf{Y}), \quad (17)$$

где вектор $\mathbf{Y}$ содержит концентрации и температуры в узлах слоя и гранул. Давление и локальные свойства смеси пересчитываются на каждом шаге по времени.

Полученная система является жесткой. Причиной являются разные характерные времена химических реакций, диффузии внутри гранулы, переноса в слое и изменения температуры. Для интегрирования используются неявные методы BDF и Radau ПА [4]. В обоих методах на каждом шаге решается нелинейная система, для чего применяется метод Ньютона. Разреженная структура матрицы Якоби определяется локальностью пространственной аппроксимации и может использоваться для уменьшения вычислительных затрат.

Проверка вычислительного алгоритма включает уменьшение шагов по z , r и ξ , сравнение решений BDF и Radau, контроль неотрицательности концентраций, выполнение материального и теплового балансов и оценку невязок граничных условий. В стационарном режиме производные по времени должны стремиться к нулю, что позволяет дополнительно сравнить нестационарное решение со стационарной постановкой.

Построенная модель объединяет химическую кинетику, процессы в пористой грануле, перенос в слое и гидродинамику реактора в единой нестационарной системе. Такая постановка позволяет рассчитывать изменение состава, температуры и давления не только по координатам аппарата, но и во времени, а также учитывать взаимное влияние процессов, протекающих на разных масштабах.

Литература

1. Iordanidis A.A. Mathematical Modeling of Catalytic Fixed Bed Reactors: PhD thesis. University of Twente, 2002.
2. Ergun S. Fluid Flow through Packed Columns // Chemical Engineering Progress. 1952. Vol. 48. P. 89-94.
3. Wakao N., Kaguei S. Heat and Mass Transfer in Packed Beds. New York: Gordon and Breach, 1982. 364 p.

4. Hairer E., Wanner G. Solving Ordinary Differential Equations II. Stiff and Differential-Algebraic Problems. Berlin: Springer, 1996.

MSC 65L05

Non-stationary mathematical modeling of a straight-run gasoline hydrotreating reactor

A.I. Bayazitova¹, E.O. Shchepot'ev¹, I.M. Gubaydullin^{1,2}

USPTU¹, Institute of Petrochemistry and Catalysis UFRC RAS²

Abstract: A non-stationary multiscale mathematical model of the hydrotreating process of straight-run gasoline in a stationary catalyst layer is proposed. The model combines chemical kinetics, diffusion and thermal conductivity inside a porous granule, convective and radial transport in a layer, thermal balance and pressure change. The relationship between the scales is determined by the conditions of mass and heat exchange on the surface of the pellet. Concentrations and temperature are considered as functions of time, longitudinal and radial coordinates of the reactor, and an additional spatial coordinate is introduced inside the pellet. After spatial discretization by the finite volume method, the initial system of partial differential equations is reduced to a large stiff system of ordinary differential equations. The implicit BDF and Radau IIA methods are used for integration.

Keywords: hydrotreating, non-stationary model, fixed layer, porous granule, heat and mass transfer, line method, BDF, Radau.