

УДК 66.096.5-932.2

МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ ПРОЦЕСУ КАТАЛІТИЧНОГО КРЕКІНГУ АЕРОЗОЛЬНИМ НАНОКАТАЛІЗОМ

Алахмад Алмоу К.

THE MATHEMATICAL MODEL OF CATALYTIC CRACKING BY THE AEROSOL NANOCATALYSIS

Alahmad Almou K.

У роботі розроблена модель процесу каталітичного крекінгу аерозольним нанокаталізом на основі теорії реологічних перетворень. Показано, що реологічні переходи в процесі крекінгу описуються імпульсними функціями. Отримана нелінійна математична модель цього процесу у вигляді системи диференціальних рівнянь та її аналітичне рішення методом нульового градієнта.

Ключові слова: каталітичний крекінг, аерозольний нанокаталіз, дифузія, моделювання.

Вступ. В даний час каталітичний крекінг є найбільш перспективним і важливим серед процесів переробки нафти. Здійснення каталітичного крекінгу за технологією аерозольного нанокаталізу з віброзрідженим шаром є перспективним напрямком розвитку нафтопереробних виробництв. Автоматизація процесів каталітичного крекінгу вакуумного газойлю з використанням технології аерозольного нанокаталізу потребує створення адекватних математичних моделей, що дозволяють застосовувати сучасні методи оптимального керування [1-3]. Реактор крекінгу за технологією аерозольного каталізу, що розглядається в даній роботі, можна віднести до апаратів з віброзрідженим шаром. Особливістю таких апаратів, як і реакторів з механічним перемішуванням, барботажних апаратів та реакторів із псевдозрідженим шаром, являється стохастичний характер руху дискретної фази в об'ємі апарату і інтенсивні флуктуації різних типів [4-6]. Математичне моделювання таких процесів здійснюється з метою їх оптимізації, побудови автоматичних систем управління та обчислення оптимальних налаштувань регуляторів.

Таким чином, метою даної статті є побудова моделі процесу каталітичного крекінгу аерозольним нанокаталізом з врахуванням дисперсного багатозфазного характеру середовища у реакторі.

Виклад основного матеріалу. Технологічні процеси в хімічній технології супроводжуються реологічними переходами, в основі яких є

перенесення кількості маси, енергії та руху [7, 8]. Як показано в [9-11] наявність того чи іншого реологічного переходу призводить до зміни сталих часу перехідних процесів, а відповідно до зміни ефективності технологічного процесу. Тому підвищення ефективності роботи реактору каталітичного крекінгу вакуумного газойлю за рахунок використання теорії реологічних переходів при розробці математичної моделі є важливою науковою задачею.

В реактор каталітичного крекінгу за технологією аерозольного нанокаталізу подається вакуумний газойль та каталізатор, останній піддається безперервній механохімічній активізації *in situ* шляхом примусових механічних коливань інертного диспергуючого матеріалу - скляних кульок розміром 0,8 - 1,2 мм. Відбувається постійне подрібнення скоагульованих частинок каталізатора до нанорозмірів (10^{-8} - 10^{-10} м) та підтримання їх високої активності протягом необмеженого часу [12-14]. Утворена частинка каталізатору виконує роль кислотного каталізатора для крекінгу вакуумного газойлю, в результаті якого отримується високооктанова бензинова фракція а також дизельна, газова фракції та кокс. Продукти реакції та каталізатор виводяться з зони МХА, каталізатор відділяється та направляється на регенерацію та рециркуляцію, а продукти реакції відправляються на ректифікацію.

Виходячи з характеру процесу та умов його реалізації для побудови моделей доцільно використовувати результати моделювання, викладені в [15].

Розглянемо основний елемент реактора – циліндричну частину (патрубок), в яку поступає вакуумний газойль та каталізатор. Нижня частина наполовину наповнена диспергуючим матеріалом (рис.1).

Згідно [15] перенесення матеріального потоку F в деякому розглядуваному об'ємі V реактору з

урахуванням дифузії \bar{q} описується співвідношенням

$$\frac{\partial Q}{\partial \theta} + \text{div}(Q\bar{v}) = \text{div}\bar{q} + \gamma, \quad (1)$$

де Q – концентрація, θ – час перенесення, $\bar{v}(\bar{r}, \theta)$ – поле швидкостей, \bar{r} – вектор направленості руху перенесення; γ – вектор стоку.

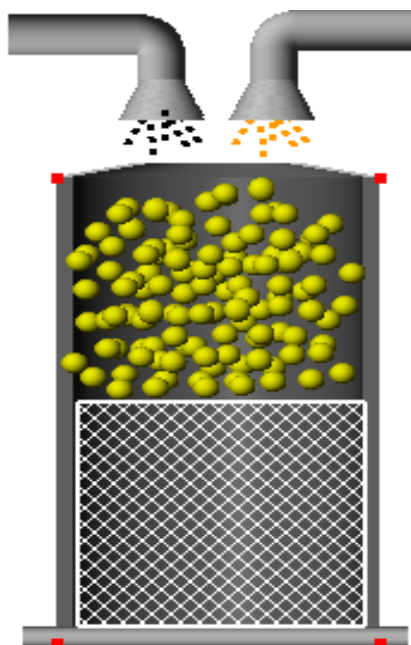


Рис. 1. Вигляд частини реактора, в якій проходить реакція каталітичного крекінгу

Процес крекінгу аерозольним каталізом здійснюється в умовах взаємодії двох речовин – вакуумного газойлю та каталізатора в аерозольній формі, виходячи з цього запишемо вираз (1) для кожного потоку:

$$\frac{\partial Q_i}{\partial \theta} + \text{div}(Q_i v) = \text{div}(D_i \nabla Q_i) + \gamma_i, \quad i=1,2. \quad (2)$$

Тут v – лінійна швидкість масоперенесення; Q_i – концентрація i -ої речовини; D_i – ефективний коефіцієнт масоперенесення i -ої речовини; γ_i – стік i -ої речовини за одиницю часу.

Розглядаючи рух в одиничному об'ємі i вважаючи коефіцієнти дифузії сталими, рівняння (2) приводиться до наступної форми

$$\frac{\partial Q_i}{\partial \theta} = D_i \nabla^2 Q_i + \gamma_i. \quad (3)$$

Процес каталітичного крекінгу в умовах аерозольного каталізу здійснюється значною мірою за рахунок дифузії. Враховуючи результати досліджень [15-19] будемо розглядати дифузійну

область як об'єкт, що описується імпульсною дельта-функцією Дірака. Умовна плівка на границі розділу двох речовин [20], яка, по суті, є зоною перетворення, має товщину практично $\delta = 0$, тобто зміна маси реагуючої речовини на цій поверхні буде змінюватися стрибком, відповідно до ступінчастої дельта-функції. Припинення хімічної реакції згідно такого підходу відповідає припиненню стоку створеної речовини із зони перетворення.

Будемо розглядати реакційний процес який характеризується тим, що продукти хімічного перетворення постійно виводяться із реакційної зони. Тоді [15, 20]

$$\frac{\partial Q_i(\delta, \theta)}{\partial \theta} + D_i \frac{\partial^2 Q_i(\delta, \theta)}{\partial \delta^2} + v \frac{\partial Q_i(\delta, \theta)}{\partial \delta} = \gamma_{iP}(\delta, \theta) - \gamma_C(x, t), \quad (4)$$

де $\gamma_C(x, t)$ – стік створеної речовини із реакційної зони, $\gamma_{iP}(\delta, \theta) = k_{P0} f[Q_i(\delta, \theta)]$ – стік реагуючих компонентів у реакційній зоні.

З іншого боку швидкість стоку можна визначити

$$\dot{\gamma}_{iP}(\delta, \theta) = \tau_{2P}^2 \frac{d^3 Q_i(\delta, \theta)}{d\theta^3} + \tau_{1P} \frac{d^2 Q_i(\delta, \theta)}{d\theta^2} + \frac{dQ_i(\delta, \theta)}{d\theta}, \quad (5)$$

де τ_{1P}, τ_{2P} – сталі часу стоку i -х компонентів.

Тоді стік для кожного компоненту буде дорівнювати:

- для першого реагуючого компоненту

$$\gamma_{1P}(\delta, \theta) = \tau' \frac{d^2 Q_1(\delta, \theta)}{d\theta^2} + \frac{dQ_1(\delta, \theta)}{d\theta} + Q_2(\delta, \theta); \quad (6)$$

- для другого реагуючого компоненту

$$\gamma_{2P}(\delta, \theta) = \tau'' \frac{d^2 Q_2(\delta, \theta)}{d\theta^2} + \frac{dQ_2(\delta, \theta)}{d\theta}, \quad (7)$$

де τ' і τ'' – сталі часу перенесення компонентів з концентрацією Q_1 і Q_2 відповідно.

Фізична модель цих процесів наведена на рис.2. Таким чином, сталі часу в рівнянні (11) дорівнюють: $\tau_{1P} = \tau' + \tau''$, а $\tau_{2P}^2 = \tau' \tau''$. Стік створюваної речовини [22]:

$$\gamma_C(x, t) = \tau_C \frac{d^2 Q_P(x, t)}{dt^2} + \frac{dQ_P(x, t)}{dt}, \quad (8)$$

де τ_C – стала часу стоку створюваної речовини.

Після деяких математичних перетворень отримаємо наступну систему лінійних диференціальних рівнянь:

$$\frac{D_i}{2v^2} \cdot \frac{\partial Q(\theta)}{\partial \theta} + Q(\theta) = 0; \quad (9)$$

$$\tau_c \frac{dQ_{gas}(t)}{dt} + Q_{gas}(t) = 0. \quad (10)$$

Рівняння (9, 10) описують відповідно процес одночасного перенесення маси реагуючих компонентів і процес стоку готового продукту. Враховуючи, що в процесі хімічного перетворення побічних продуктів не створюється, то кількість маси реагуючих компонентів буде пропорційною кількості маси готового продукту. Тобто можемо записати наступну рівність: $Q(\theta) = k \cdot Q_{gas}(t)$.

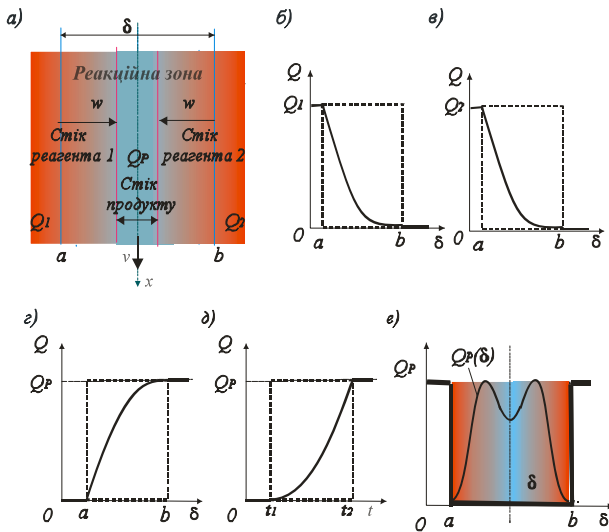


Рис. 2. Фізична модель (а) і графіки незворотного реологічного переходу (НРП) для хімічного перетворення зі стоком: б) графік НРП концентрації Q_1 з реагента 1 до реагента 2; в) графік НРП концентрації Q_2 з реагента 2 до реагента 1; г) графік незворотного реологічного створення концентрації Q_p нової речовини; д) графік незворотного реологічного стоку нової речовини; е) графік інтегральної імпульсної δ -функції Дірака для реологічного переходу при хімічному перетворенні зі стоком

Припускаючи, що часткова похідна при таких умовах дорівнює повній похідній, рівняння (9) набуде такої форми

$$\tau_1 \frac{dQ_{gas}(\theta)}{d\theta} + Q_{gas}(\theta) = 0, \quad (11)$$

де $\tau_1 = \frac{D_i}{2v^2}$ - стала часу процесу хімічного перетворення.

Початковими умовами для розв'язку рівняння (10) будуть: при $t = 0$ $Q_{gas}(0) = 0$, а при $t = \infty$

$Q_{gas}(\infty) = Q_{gas0}$ і $\frac{dQ_{gas}(\infty)}{dt} = 0$, де Q_{gas0} - максимальна концентрація результуючого нафтопродукту. Тоді отримуємо таке аналітичне рішення рівняння (10)

$$Q_{gas}(t) = Q_{gas0} [1 - \exp(-t/\tau_c)]. \quad (12)$$

Початковими умовами для рівняння (11) будуть: при $\theta = 0$ $Q_{gas}(0) = 0$, а при $\theta = \infty$

$Q_{gas}(\infty) = Q_{gas}(t)$, $\frac{dQ_{gas}(\infty)}{d\theta} = 0$. Тоді рішенням цього рівняння буде

$$Q_{gas}(\theta) = Q_{gas}(t) [1 - \exp(-\theta/\tau_1)]. \quad (13)$$

Підставивши (12) у рівняння (13), отримуємо математичну модель процесу каталітичного крекінгу аерозольним нанокаталізом в такій формі

$$Q_{gas}(\theta) = Q_{gas0} [1 - \exp(-t/\tau_c)] [1 - \exp(-\theta/\tau_1)]. \quad (14)$$

Прийемо до уваги, що процес хімічного перетворення та стоку протікають практично одночасно. Тоді, приймаючи, що $\theta \approx t$, після відповідних перетворень отримуємо

$$Q_{gas}(t) = Q_{gas0} \cdot \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_c}\right) \left[1 + \exp\left[\frac{t}{\tau_1}(1-k)\right] \right] + \exp\left[-\frac{t}{\tau_1}(1+k)\right] \right\}, \quad (15)$$

де $k = \frac{\tau_1}{\tau_c} = \frac{D_i \cdot F_{gas}}{2v^3}$ - коефіцієнт відношення сталих часу процесу масоперенесення;

D_i - ефективний коефіцієнт процесу

перенесення нафтопродукту;

F_{gas} - об'ємна витрата газойлю.

З рівняння (15) випливає, що ефективність технологічного процесу каталітичного крекінгу аерозольним нанокаталізом залежить від сталих часу процесу масоперенесення та коефіцієнта їх відношення, які характеризують власне процес хімічного перетворення та стік нафтопродукту, тому для забезпечення найбільшої керованості об'єкта управління їх доцільно використати як доповнюючі для управління процесом нейтралізації. Окрім того, з метою керування процесом каталітичного крекінгу аерозольним нанокаталізом можна використовувати лінійну швидкість v масоперенесення у реакторі.

Висновки. Для описання процесу каталітичного крекінгу аерозольним нанокаталізом використано теорію реологічних переходів і перетворень. Розроблена математична модель процесу нейтралізації на основі теорії реологічних перетворень з використанням методу нульового градієнта. Результати досліджень можуть бути використані для вирішення завдань контролю, управління та оптимізації цим процесом.

Література

1. Lee J. Chemical Automation: A Part of the Well-Centric Production Optimization Loop / J. Lee, G. Vachon, P. Vega // Abu Dhabi International Petroleum Exhibition and Conference, 5-8 November 2006. - Abu Dhabi, UAE, 2006. - p. 76-81.
2. Astrom K. J. Adaptive Control / K. J. Astrom B. Wittenmark. - Addison-Wesley, 1989. - 123 p.

3. Willis M.J. Advanced Process Control / M.J. Willis, M.T. Tham. – <http://lorien.ncl.ac.uk/ming/advcontrl/apc.htm>
4. Стенцель Й. І. Математичне моделювання технологічних об'єктів керування / Й. І. Стенцель. – К.: ІСДО, 1993. – 328 с.
5. Syomin D. Vortex executive devices in control systems of fluid mediums. / D. Syomin, V. Pavljuchenko, Y. Maltsev // An International journal on motorization, vehicle, operation, energy efficiency and mechanical engineering “TEKA Commission of motorization and Energetics in Agriculture”. – 2009. – № 9, V. III, – P. 57–62.
6. Golubenko A. Features of diagrams of phases and anomaly of structures of dynamic systems during degradation of their properties / A. Golubenko, D. Marchenko // An International journal on motorization, vehicle, operation, energy efficiency and mechanical engineering “TEKA Commission of motorization and Energetics in Agriculture”. – 2008. – № 9, V. III, – P. 77–81.
7. Таганов И. Н. Моделирование процессов массо- и энергопереноса / И. Н. Таганов. – Л.: Химия, 1979. – 203 с.
8. Берд Р. Явления переноса / Р. Берд, В. Стьюарт, Е. Лайтфут. – М.: Химия, 1974. – 688 с.
9. Стенцель Й. І. Математичне моделювання хімічних процесів на основі теорії реологічних переходів / Й. І. Стенцель // Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля. – 2007. – № 5 (111), ч.2. – С. 91–96.
10. Поркуян О. В. Реологічні моделі технологічного контролю параметрів з внутрішніми зв'язками у виробництві аміачної селітри / О. В. Поркуян, Й. І. Стенцель, О. І. Проказа // Вісник національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут». Збірник наукових праць. «Електроенергетика і преобразовательная техника». – 2010. – № 12. – С. 21–28.
11. Pilipenko V. Mathematical model-building of reological and thermodynamical processes in modified concrete mix at vibro impact compact method of compression / V. Pilipenko // TEKA Commission of Motorization and Energetics in Agriculture. – 2012. – Vol. 12, Issue 4. – P. 204–209.
12. Соу С. Гидродинамика многофазных систем / С. Соу. – М.: Мир, 1971 – 536 с.
13. Гликин М. А. Аэрозольный катализ / М. А. Гликин // Теоретические основы химической технологии. – 1996. – Т. 30, № 4. – С. 430-434.
14. Гликина И. М. Исследование аэрозольного нанокатализа в виброожигенном слое / И. М. Гликина, В. С. Новицкий, Н. Ф. Тюпало, М. А. Гликин // Хімічна промисловість України. – 2003. – № 3. – С. 24-29.
15. Поркуян О.В. Моделювання дифузійних процесів в реакторі крекінгу аерозольним нанокаталізом / Поркуян О.В., Проказа О.І., Алахмад Альмоу К. // Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля. – 2014. – № 9(216). – С. 132-136.
16. Stentsel I. Researches of the system of neutralization process control in the production of ammonium nitrate on the basis of rheological transitions principles / I. Stentsel, O. Porkuian, E. Prokaza // An International journal on motorization, vehicle, operation, energy efficiency and mechanical engineering “TEKA Commission of motorization and Energetics in Agriculture”. – 2012. – Vol. 12, Issue 4. – P. 274–278.
17. Гораздовский Т.Я. Научные основы реологии: монография / Т.Я. Гораздовский – Луганск: Вид-во СХУ ім. В.Даля, 2009. – 699 с.
18. Эккерт Э.Р. Теория тепло- и массообмена / Э. Р. Эккерт, Р. М. Дрейк. – М.: Госэнергоиздат, 1962. – 562 с.
19. Астарида Д. Массоперенос с химической реакцией / Д. Астарида. – М.: Химия, 1971. – 493 с.
20. Methods for the calculation of physical effects. ‘Yellow Book’. CPR 14E (Part 1). Sdu Uitgevers. Third edition, 1997. – Chapter 3. – P. 23-117. – № 1, 2009. – P. 2-9.

References

1. Lee J. Chemical Automation: A Part of the Well-Centric Production Optimization Loop / J. Lee, G. Vachon, P. Vega // Abu Dhabi International Petroleum Exhibition and Conference, 5-8 November 2006. – Abu Dhabi, UAE, 2006. – p. 76-81.
2. Astrom K. J. Adaptive Control / K. J. Astrom B. Wittenmark. – Addison-Wesley, 1989. – 123 p.
3. Willis M.J. Advanced Process Control / M.J. Willis, M.T. Tham. – <http://lorien.ncl.ac.uk/ming/advcontrl/apc.htm>
4. Stencil' J. I. Matematichne modeljuvannja tehnologichnih ob'ektiv keruvannja / J. I. Stencil'. – К.: ISDO, 1993. – 328 s.
5. Syomin D. Vortex executive devices in control systems of fluid mediums. / D. Syomin, V. Pavljuchenko, Y. Maltsev // An International journal on motorization, vehicle, operation, energy efficiency and mechanical engineering “TEKA Commission of motorization and Energetics in Agriculture”. – 2009. – № 9, V. Sh, – R. 57–62.
6. Golubenko A. Features of diagrams of phases and anomaly of structures of dynamic systems during degradation of their properties / A. Golubenko, D. Marchenko // An International journal on motorization, vehicle, operation, energy efficiency and mechanical engineering “TEKA Commission of motorization and Energetics in Agriculture”. – 2008. – № 9, V. Sh, – R. 77–81.
7. Taganov I. N. Modelirovanie processov masso- i jenergoperenosa / I. N. Taganov. – L.: Himija, 1979. – 203 s.
8. Berd R. Javlenija perenosa / R. Berd, V. St'juart, E. Lajtfut. – М.: Himija, 1974. – 688 s.
9. Stencil' J. I. Matematichne modeljuvannja himichnih procesiv na osnovi teorii reologichnih perehodiv / J. I. Stencil' // Visnik Shidnoukrains'kogo nacional'nogo universitetu imeni Volodimira Dalja. – 2007. – № 5 (111), ch.2. – S. 91–96.
10. Porkujan O. V. Reologichni modeli tehnologichного kontrolju parametriv z vnutrishnimi zv'jaskami u virobniectvi amiachnoї selitri / O. V. Porkujan, J. I. Stencil', O. I. Prokaza // Visnik nacional'nogo tehničnogo universitetu «Harkiv'skij politehničnij institut». Zbirnik naukovih prac'. «Jelektrojenergetika i preobrazovatel'naja tehnika». – 2010. – № 12. – S. 21 – 28.
11. Pilipenko V. Mathematical model-building of reological and thermodynamical processes in modified concrete mix at vibro impact compact method of compression / V. Pilipenko // TEKA Commission of Motorization and Energetics in Agriculture. – 2012. – Vol. 12, Issue 4. – P. 204–209.
12. Sou S. Hidrodinamika mnogofaznyh sistem / S. Sou. – М.: Mir, 1971 – 536 s.

13. Glikin M. A. Ajerozol'nyj kataliz / M. A. Glikin // Teoreticheskie osnovy himicheskoj tehnologii. – 1996. – Т. 30, № 4. – С. 430-434.
14. Glikina I. M. Issledovanie ajerozol'nogo nanokataliza v vibroozhizhennom sloe / I. M. Glikina, V. S. Novickij, N. F. Tjupalo, M. A. Glikin // Himichna promislovist' Ukraini. – 2003. – № 3. – С. 24-29.
15. Porkujan O.V Modeljuvannja difuzijnih procesiv v reaktori krekingu aerazol'nim nanokatalizom / Porkujan O.V., Prokaza O.I., Alahmad Almou K. // Visnik Shidnoukraïns'kogo nacional'nogo universitetu imeni Volodimira Dalja. – 2014. – № 9(216). – С. 132-136.
16. Stentsel I. Researches of the system of neutralization process control in the production of ammonium nitrate on the basis of rheological transitions principles / I. Stentsel, O. Porkujan, E. Prokaza // An International journal on motorization, vehicle, operation, energy efficiency and mechanical engineering “TEKA Commission of motorization and Energetics in Agriculture”. – 2012. – Vol. 12, Issue 4. – R. 274–278.
17. Gorazdovskij T.Ja. Nauchnye osnovy reologii: monografija / T.Ja Gorazdovskij – Lugans'k: Vid-vo SNU im. V.Dalja, 2009. – 699 s.
18. Jekkert Je.R. Teorija teplo- i massobmena / Je. R. Jekkert, R. M. Drejk. – M.: Gosjenergoizdat, 1962. – 562 s.
19. Astarida D. Massoperenos s himicheskoj reakciej / D. Askarida. – M.: Himija, 1971. – 493 s.
20. Methods for the calculation of physical effects. ‘Yellow Book’. CPR 14E (Part 1). Sdu Uitgevers. Third edition, 1997. – Chapter 3. – P. 23-117. – № 1, 2009. – P. 2-9.

Алахмад Алмоу К. Математическая модель процесса каталитического крекинга аэрозольным нанокатализом

В работе разработана модель процесса каталитического крекинга аэрозольным нанокатализом на основе теории реологических преобразований. Показано, что реологические переходы в процессе крекинга описываются импульсными функциями. Получена нелинейная математическая модель этого процесса в виде системы дифференциальных уравнений и ее аналитическое решение методом нулевого градиента.

Ключевые слова: каталитический крекинг, аэрозольный нанокатализ, диффузия, моделирование.

Alahmad Almou K. The mathematical model of a catalytic cracking process by the aerosol nanocatalysis

The model of a catalytic cracking process aerosol nanocatalysis based on the theory of rheological changes is given in this paper. It is shown that the rheological transitions in the cracking described pulse functions. The resulting nonlinear mathematical model of the process has the form of the system of differential equations and analytical solution by zero gradient is given.

Keywords: catalytic cracking, nanokataliz aerosol diffusion modeling .

Алахмад Алмоу Кутайба – аспірант кафедри комп'ютерно-інтегрованих систем управління, Технологічний інститут Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля (м. Северодонецьк), OLGA.PORKUIAN@gmail.com

Рецензент: **Соколов В. І.** – д.т.н., професор

Стаття подана 24.11.2014