

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ С ПЕРЕМЕННОЙ АКТИВНОСТЬЮ КАТАЛИЗАТОРА НА АНАЛОГО-ЦИФРОВОЙ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ СИСТЕМЕ

А.Г.Маркарян, В.Н.Сидоров, Ю.Ш.Матрос

Разработке метода математического моделирования, как теоретической основы процессов и аппаратов химической технологии, во многом способствовало бурное развитие вычислительной математики и электронно-вычислительной техники.

Математическое моделирование гетерогенных каталитических процессов выполняется в настоящее время, как правило, на аналоговых вычислительных машинах /АВМ/ и цифровых вычислительных машинах /ЦЕМ/.

Основные достоинства АВМ - это большая скорость вычислений, легкость программирования, наглядность решения, что позволяет работать с набранной на ней математической моделью как с реальным аппаратом. Вместе с тем небольшая точность и ограниченное количество решающих элементов у АВМ не позволяет, без применения особых методов, моделировать многомерные задачи.

Универсальность, высокая точность, логические возможности - достоинства ЦЕМ. В то же время малое по сравнению с АВМ быстродействие является существенным недостатком ЦЕМ.

В последние годы /8-10 лет/ получил развитие новый тип вычислительных машин - это аналого-цифровые вычислительные системы /АЦВС/, которые объединяют в себе лучшие качества АВМ и ЦЕМ/быстродействие и наглядность решения АВМ, точность и логические возможности ЦЕМ/и в значительной мере сглаживают их недостатки.

На спроектированной в Институте катализа Сибирского отделения АН СССР АЦВС осуществлено моделирование ряда каталитических процессов /1,2/. При этом оказалось, что при исследовании стационарных каталитических процессов сокращаются затраты машинного времени на один-два порядка по сравнению с ЦЕМ, при общей погрешности решения в пределах 0,4-0,9%.

Целью настоящей работы является разработка методики моделирования на АЦВС гетерогенных каталитических процессов с переменной активностью катализатора на основе метода прямых. Здесь будет рассмотрен класс процессов, которые обладают следующими свойствами:

1. скорость изменения активности катализатора намного меньше скорости химического превращения реагирующих веществ; процесс на внутренней поверхности катализатора квазистационарен;
2. линейная скорость реакционной смеси практически не влияет на наблюдаемую скорость химического превращения в слое;
3. продольный перенос вещества и тепла за счет эффективной диффузии и теплопроводности несуществен;

4. градиенты концентраций и температуры в радиальном направлении невелики;

5. входные параметры. /температура, состав и давление исходной реакционной смеси/, изменяются во времени.

Знаковой моделью для таких процессов может быть выбрана модель идеального вытеснения как по теплу, так и по веществу.

Математическое описание нестационарного процесса в векторном виде для рассматриваемого класса процессов, можно представить следующим образом:

$$\frac{\partial}{\partial \ell} (u \cdot \bar{c}) = \bar{w} \cdot \bar{c} ; \quad /1a/$$

$$\frac{\partial}{\partial \ell} (u \cdot \bar{c}^*) = \bar{w}^* (1 - \eta) ; \quad /1б/$$

$$\frac{\partial}{\partial \ell} (u \cdot c_p \cdot T) = (\bar{w} \bar{q}) \eta - \frac{4\alpha}{d} (T - T_*) ; \quad /1в/$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = -\bar{f}_{оп} \cdot \eta \quad /1г/$$

краевые условия:

$$\text{при } t = 0 \quad \eta = 1 \quad /2a/$$

$$\text{при } \ell = 0 \quad \bar{c} = \bar{c}_0 ; \quad \bar{c}^* = \bar{c}_0^* , T = T_0 \quad /2б/$$

$\bar{c} = (c_1; c_2 \dots c_i)$, $T = (T_1; T_2 \dots T_i)$, где \bar{c}_0 и \bar{c} - векторы начальной и текущих концентраций компонентов в реакционной смеси, взаимодействующие с неотравленной частью внутренней поверхности катализатора;

\bar{c}_0^* и \bar{c}_i^* - то же, но взаимодействующие с активной частью поверхности;

c_p - теплоемкость реакционной смеси;

d - внутренний диаметр трубки;

ℓ - текущая длина слоя катализатора;

\bar{q} - вектор тепловых эффектов реакций;

T_x, T_0 - температуры соответственно в слое катализатора и реакционной смеси на входе в слой;

u - линейная скорость реакционной смеси, отнесенная ко всему сечению слоя;

t - время;

α - коэффициент теплопередачи;

\bar{w}, \bar{w}^* - векторы скоростей реакций, протекающих на неотравленной и отравленной внутренней поверхностях катализатора;

η - доля неотравленной внутренней поверхности катализатора от общей поверхности;

Решение системы /1а-1г/ с учетом /2а-2б/ на АЭМ, ввиду наличия двух независимых переменных (ℓ и t) и сложных правых частей, практически невозможно. На ЦЭМ решение возможно, но при этом требуется большое количество рабочего времени.

Время решения на ЦВМ - $T_{цвм}$ складывается из трех составляющих: времени интегрирования с заданным шагом m по стандартной программе ЦВМ - t_{cn} ; времени на вычисление правых частей уравнений - t_{nc} ; времени выдачи результатов на внешние устройства - t_{cy} /печатать или перфорация/.

$$T_{цвм} = [m(n \cdot t_{cn} + t_{nc}) + t_{cy}] K_4, \quad /3/$$

Здесь n - порядок системы уравнений,

K_4 - количество циклов решения,

$t_{nc} = \sum_{i=1}^n \Delta t_{nci}$, где Δt_{nci} - время на вычисление правой части уравнения, входящего в систему.

$$t_{cy} = [\gamma p + z(\gamma - 1)] t_n.$$

где γ - количество массивов для выдачи результатов,

p - количество данных в одном массиве,

t_n - время печати или перфорации одного символа /слова/,

z - количество пробелов между массивами.

Время решения на АЦВС определяется частотными характеристиками системы /АВМ/ и тем, какую часть вычислений делает ЦВМ и АВМ. При распределении функций АВМ и ЦВМ в вычислительном процессе руководствуются критерием наименьших затрат машинного времени при сохранении заданной точности результатов.

Исходя из этого, на АВМ целесообразно выполнять операции интегрирования, умножения на постоянный множитель, а на ЦВМ - умножение деление, логические операции, вычисление нелинейностей.

Время вычисления на АЦВС - $T_{ацвс}$ в случае, если АВМ выполняет операции интегрирования уравнений, а ЦВМ - вычисление правых частей, определяется из выражения:

$$T_{ацвс} = t_{цнт_i} \cdot K_4, \quad /4/$$

где

$$t_{цнт_i} = (t_{nm} + t_{os}) m_i = \tau_k \cdot m_i,$$

t_{os} - время, затрачиваемое на обмен информацией между АВМ и ЦВМ:

$$m_i = \sum_{j=1}^{\beta} \Delta m_j - \text{количество шагов квантования на } K_4, i=(1, \dots, \beta);$$

β - предельное число шагов квантования в последнем цикле решения

τ_k - время одного шага квантования.

Величина Δm_i на каждом цикле определяется, исходя из критерия $C_i < \varepsilon$, где C_i - компонента вектора \bar{C} , т.е. если выполняется в ходе решения это условие, то система переходит на вычисление нового цикла /слоя/. Таким образом, $T_{цвм} > T_{ацвс}$ /при $m = m_i$ / на величину ΔT :

$$\Delta T = T_{цвм} - T_{ацвс} = (m \cdot n \cdot t_{cn} + t_{cy} + t_{nc} - m \cdot t_{os}) K_4. \quad /5/$$

где Δt_{nc} - время для вычисления правой части уравнения /г./.

Необходимо отметить, что на вычисление составляющей t_{cy} ,

выражении /5/ связанной с выдачей результатов решения в виде массивов чисел или графиков, расходуется значительно больше вычислительного времени, чем $t_{сн}$ и $t_{пз}$. Это объясняется тем, что скорость работы устройств вывода на несколько порядков меньше быстродействия ЦВМ.

На АЦВС результаты решения могут выводиться на график параллельно работе машины. Поэтому затраты машинного времени на вывод результатов отсутствуют на АЦВС.

Пример 1. В процессе тримеризации хлорциана на активном угле протекает одна обратимая реакция /3/. Скорость химического превращения хлорциана в цианхлорид на свежем катализаторе описывается следующей кинетической моделью:

$$v = \frac{K_{10} e^{-\frac{11400}{RT}} \cdot C}{1 + 1200 e^{-\frac{7000}{RT}} \cdot C} \left\{ 1 - \left[\frac{1-C}{K_p C^3} \right]^{0,33} \right\},$$

а функция отравления:

$$f_{отр} = \frac{K_{20} e^{-\frac{7000}{RT}}}{1 + 1200 e^{-\frac{7000}{RT}} \cdot C}.$$

Линейная скорость u связана с текущей концентрацией хлорциана выражением:

$$u = \frac{u_0}{3 - 2 \frac{C}{C_0}}.$$

В приведенных выражениях: C - концентрация хлорциана в мольных долях; R - универсальная газовая постоянная; K_p - константа равновесия; $\lg K_p = \frac{1800}{T} - 22,5$; u_0 - начальная линейная скорость м/сек; $K_{10} = 23630$ 1/сек; $K_{20} = 0,145$ 1/сек.

В данном примере на АВС выполнялось интегрирование по C уравнений /Iа, Iв/, а на ЦВМ вычислялись правые части уравнений /Iа, Iв/ и уравнение /Iг/.

Время решения на АВС при $K_u = 100$ $T_{АВС} = 1$ час. Время решения на ЦВМ при $K_u = 100$ и шаге интегрирования по t и C $\Delta t = 0,25$, $T_{ЦВМ} > 10$ часов. На рис. -1 в качестве примера приведены профили температур и концентраций в различные моменты времени при решении на АВС и ЦВМ. Отличие приведенных решений друг от друга не превышает 0,5%.

Исследование температурных полей и концентрационных полей для процесса тримеризации хлорциана при различных условиях теплоотвода позволило определить оптимальные условия процесса и основные конструктивные характеристики реактора.

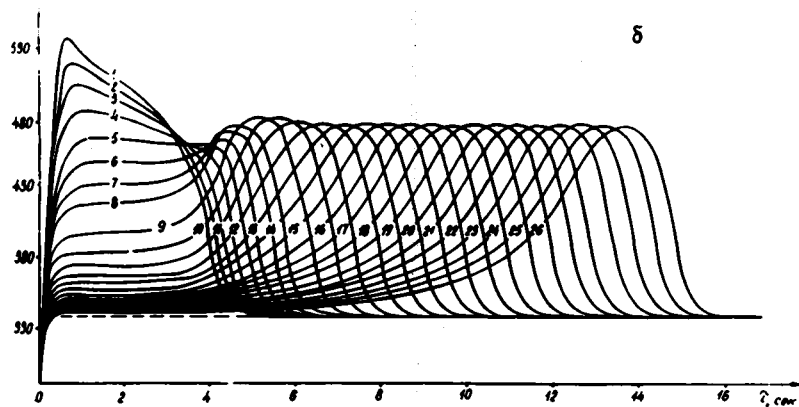
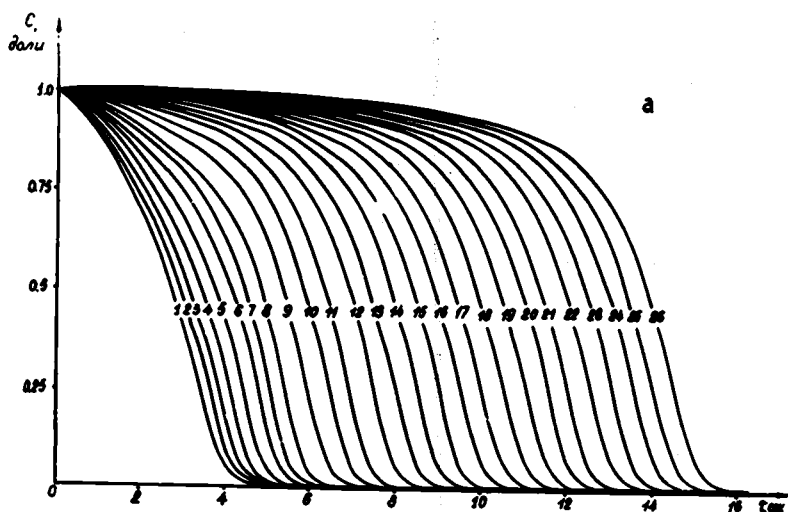


Рис.-I Профили концентраций /а/ и температур /б/ по длине реактора для процесса тримеризации хлорциана.

t : 1 - 0,5 часа, 2-0,75 часа, 3-1,0 часа, 4-1,25 часа, 5-1,5 часа, 6-1,75 часа, 7-2,0 часа, 8-2,25 часа, 9-2,75 часа, 10-3,25 часа, 11+26 через 0,5 часа...26-11,25 часа

$d = 50$ мм; $\alpha = 0,05 \frac{\text{ккал}}{\text{м.сек град}}$; $T_x = 340^\circ\text{C}$; $T_o = 300^\circ\text{C}$;

$\tau = \frac{L}{u_o}$; $q = 1370 \text{ ккал/м}^3$.

В ы в о д.

На основании вышеизложенного можно утверждать, что для гетерогенных химических процессов, протекающих на катализаторах с переменной активностью, АЦВС является более эффективным средством исследования, чем ЦЕМ.

Поступила в редакцию 26.10.1971г.

Л и т е р а т у р а

1. В.Н.Сидоров. Кандидатская диссертация СО АН СССР, 1971 г.
2. В.С.Бесков, А.Г.Маркарян, В.Н.Сидоров. Использование АЦВС для математического моделирования каталитических процессов, Доклад на IV Всесоюзной конференции по химическим реакторам, Новосибирск, 1971.
3. Н.К.Малинин, М.Г.Слинько, Ю.Ш.Матрос, В.Г.Горский. Кинетическая модель хлорциана на активном угле, Доклады АН СССР, т.199, № 1, 1971 г.