

INSTITUTUL POLITEHNIC BUCUREȘTI
FACULTATEA TEHNOLOGIE CHIMICĂ
CATEDRA DE INGINERIE CHIMICĂ

Ing. RADU VICTOR-CORNELIU

ANALIZA ȘI SIMULAREA
REACTOARELOR CATALITICE ÎN STRAT FLUIDIZAT

TEZA DE DOCTORAT

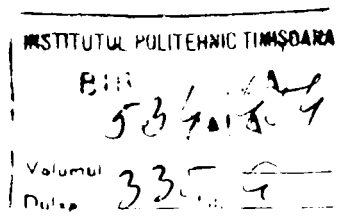
Conducători științifici:

Prof. dr. ing. R. MIHAIL

Prof. dr. ing. G. JINESCU

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
TIMIȘOARA

- 1988 -



CUPRINS

Lista figurilor.....	v
Lista tabelelor.....	ix
Lista simbolurilor.....	xi
INTRODUCERE.....	1
1. REACTOARE CATALITICE IN STRAT FLUIDIZAT. ANALIZĂ, MODELARE, SIMULARE.....	5
1.1 Fenomenul de fluidizare gaz-solid.....	5
1.2 Reactoarele chimice cu strat fluidizat.....	7
1.3 Reactoarele catalitice în strat fluidizat (RCSF)...	8
1.4 Dimensionarea RCSF.....	10
1.5 Analiza și simularea RCSF.....	11
1.5.1 Analiza RCSF.....	11
1.5.2 Simularea RCSF.....	13
2. MODELE ALE RCSF.....	15
2.1 Niveluri de elaborare a modelelor pentru RCSF.....	16
2.2 Modele ale termodinamicii și cineticii chimice.....	16
2.2.1 Efectul termic al reacțiilor chimice.....	17
2.2.2 Echilibrul reacțiilor chimice.....	18
2.2.2.1 Procedura bazată pe metoda Newton generalizată.....	20
2.2.2.2 Procedura cu accelerarea convergenței și îmbunătățirea preciziei de calcul.	23
2.2.3 Viteza reacțiilor chimice.....	30
2.3 Modele ale elementului infinitezimal de fluid.....	32
2.4 Modele ale granulei de catalizator.....	33
2.5 Modele ale elementului de reactor.....	38
2.6 Modele ale stratului fluidizat.....	39
2.7 Modele de ansamblu ale reactorului.....	44
3. HIDRODINAMICA STRATULUI FLUIDIZAT.....	47
3.1 Aspecte privind caracteristicile de ansamblu ale stratului fluidizat.....	47
3.1.1 Condiția de existență a stării de fluidizare.	47
3.1.2 Frația de goluri a stratului fluidizat.....	49
3.1.3 Expansarea stratului fluidizat.....	50
3.2 Aspecte privind circulația gazului în stratul fluidizat.....	50

3.2.1	Căderea de presiune.....	51
3.2.2	Diametrul bulbelor.....	52
3.2.3	Viteza bulbelor.....	53
3.2.4	Distribuitorul de gaz.....	53
3.2.4.1	Inălțimea jeturilor de gaz deasupra plăcii perforate.....	55
3.2.4.2	Verificarea existenței zonelor moarte deasupra distribuitorului.....	57
3.3	Aspecte privind circulația solidelor în stratul fluidizat.....	58
3.3.1	Durata de staționare a particulelor de catalizator în stratul fluidizat.....	58
3.3.2	Antrenarea și elutrierea.....	61
3.4	Stabilirea parametrilor hidrodinamici ai stratului fluidizat.....	67
4.	DEZACTIVAREA SI REGENERAREA CATALIZATORILOR.....	69
4.1	Dezactivarea catalizatorilor.....	69
4.1.1	Tipuri de dezactivare a catalizatorilor.....	70
4.1.2	Durata de viață a catalizatorilor.....	71
4.2	Dezactivarea rapidă a catalizatorilor prin cocsare.....	72
4.2.1	Abordarea analitică a dezactivării cataliza- torilor prin cocsare.....	72
4.2.2	Abordarea fenomenologică a dezactivării catalizatorilor prin cocsare.....	74
4.3	Regenerarea catalizatorilor.....	83
4.3.1	Determinarea duratei optime de utilizare a catalizatorilor.....	83
4.3.2	Regenerarea catalizatorilor dezactivați prin depunere de cocs.....	86
5.	ANSAMBLUL RCSF-GSF.....	87
5.1	Activitatea catalizatorului în ansamblul RCSF-GSF..	87
5.2	Tipuri de dezactivare a catalizatorului în ansamblul RCSF-GSF.....	89
5.3	Calculul analitic al activității medii a cataliza- torului pe baza DDS ale particulelor de catalizator	90
5.4	Calculul analitic al activității medii a cataliza- torului pe baza bilanțului populațiilor de particule de catalizator.....	92
5.5	Calculul activității medii a catalizatorului folosind metoda stocastică.....	93

6.	SIMULAREA FUNCȚIONĂRII UNUI ANSAMBLU RCSF-GSF PENTRU DETERMINAREA NIVELULUI DE ACTIVITATE A CATALIZATORULUI..	95
6.1	Modelul matematic.....	95
6.2	Exemplele de calcul utilizate.....	98
6.3	Programul de simulare.....	99
6.3.1	Descrierea programului.....	99
6.3.2	Caracteristici ale modelului investigate prin simulare.....	103
6.4	Proprietăți ale ansamblului RCSF-GSF determinate prin simulări comparative.....	108
6.4.1	Influența debitului de catalizator.....	108
6.4.2	Influența constantei de dezactivare permanentă.....	109
6.4.3	Influența împospătării catalizatorului.....	110
6.4.4	Evoluția unor caracteristici ale circulației în ansamblul RCSF-GSF în timpul simulărilor..	112
APLICAȚIA 1.	CALCULUL COMPOZIȚIEI DE ECHILIBRU INTR-UN SISTEM COMPLEX DE REACȚIE.....	117
A1.1	Obținerea datelor de intrare.....	117
	a) Energiile libere.....	118
	b) Compozițiile de alimentare.....	119
A1.2	Rezultatele.....	119
A1.3	Concluzii privind echilibrul sistemului de reacție.....	120
APLICAȚIA 2.	CALCULUL PERIOADEI OPTIME DE FUNCȚIONARE A CATALIZATORULUI INTR-O INSTALAȚIE INDUSTRIALA IN VEDEREA MAXIMIZĂRII PRODUCȚIEI.....	125
A2.1	Obținerea datelor de intrare.....	125
A2.2	Rezultatele.....	127
A2.3	Concluzii privind conducerea procesului chimic.....	129
APLICAȚIA 3.	SIMULAREA FUNCȚIONĂRII UNUI ANSAMBLU RCSF-GSF PENTRU CONVERSIA METANOLULUI.....	131
A3.1	Stabilirea parametrilor hidrodinamici ai straturilor fluidizate.....	131
A3.2	Stabilirea ecuației cinetice a dezactivării catalizatorului.....	133
A3.3	Calculul nivelului activității catalizatorului în RCSF.....	135
A3.4	Calculul consumurilor specifice de catalizator pentru diferite regimuri de circulație în ansamblul RCSF-GSF.....	137

A3.5 Concluzii privind regimul preferabil de recirculare a catalizatorului.....	140
CONCLUZII GENERALE.....	143
BIBLIOGRAFIE.....	147
LISTA PROGRAMELOR.....	153
ANEXA - un volum de 320 pagini scrise - conține listele de instrucțiuni ale programelor de calcul și rezultatele; se află deus la Catedra Inginerie Chimică, laborato- rul de Procese Hidrodinamice.	

LISTA FIGURILOR

Nr.	Denumirea	Pag.
1.1	Regiunile curgerii gaz-solid.....	6
1.2	Modalitățile de realizare a proceselor chimice catalitice în strat fluidizat.....	8
2.1	Schema logică pentru calculul compoziției de echilibru cu procedura bazată pe metoda Newton generalizată.....	23
2.2	Schema logică pentru calculul compoziției de echilibru cu metoda White.....	26
2.3	Schema logică pentru calculul compoziției de echilibru cu procedura de accelerare a convergenței și îmbunătățirea preciziei de calcul.....	28
2.4	Schema logică de ansamblu a programului pentru calculul compoziției de echilibru în amestecuri complexe de reacție.....	29
2.5	Elementul infinitezimal de fluid.....	32
2.6	Fenomenele elementare ale procesului catalitic gaz-solid.....	34
2.7	Etapele de suprafață ale procesului catalitic gaz-solid.....	35
2.8	Importanța fenomenelor elementare pentru viteza procesului catalitic în cazul catalizatorilor poroși.....	37
2.9	Elementul infinitezimal de reactor.....	38
2.10	Clasificarea reactoarelor din punct de vedere al circulației.....	40
2.11	Reprezentări simplificale ale modelelor utilizate pentru descrierea stratului fluidizat.....	41
2.12	Parametrii modelelor generale ale stratului fluidizat.....	42
2.13	Reprezentare simplificată a modelului bifazic Davidson-Harrison.....	44
2.14	Modelul general al unui reactor chimic cu strat fluidizat.....	45

2.15	Modelul de ansamblu al RCSP.....	45
3.1	Schema logică pentru stabilirea caracteristicilor distribuitorului tip placă perforată și a domeniilor de valori ale unor parametri ai stratului fluidizat.....	54
3.2	Penetrarea jeturilor de gaz în stratul fluidizat..	55
3.3	Amestecarea solidelor deasupra plăcii perforate...	57
3.4	Mărimile care intervin în stabilirea duratei medii de staționare a particulelor de catalizator în stratul fluidizat.....	58
3.5	Schema logică pentru determinarea unor caracteristici ale staționării particulelor în stratul fluidizat folosind numere întâmplătoare.....	60
3.6	Corelarea elutrierii cu criteriul Re_p	62
3.7	Corelarea constantei de elutriere cu mărimea Ψ ...	66
3.8	Schema logică pentru stabilirea parametrilor hidrodinamici ai stratului fluidizat.....	67
4.1	Creșterea de tip logistic.....	74
4.2	Comparație statistică între valorile experimentale ale activității catalizatorului și valorile calculate cu relația (4.13).....	76
4.3	Comparație statistică între valorile experimentale ale activității catalizatorului și valorile calculate cu relația (4.14).....	77
4.4	Comparație statistică între valorile experimentale ale activității catalizatorului și valorile calculate cu relația (4.15).....	77
4.5	Evoluția activității catalizatorului în timp la valoare λ constantă.....	78
4.6	Evoluția activității catalizatorului în timp la valori β constante.....	79
4.7	Reprezentări tridimensionale ale evoluției activității catalizatorului la valori λ constante.....	80
4.8	Reprezentări tridimensionale ale evoluției activității catalizatorului la valori t constante.....	81
4.9	Reprezentare comparativă a datelor experimentale și a valorilor calculate privind activitatea catalizatorului în reacția de metanare.....	82

4.10	Evoluția productivităților și a producției cumulate pentru un catalizator care se dezactivează.....	85
5.1	Schema unui ansamblu RCSF-GSF cu înprospătare continuă a catalizatorului.....	87
6.1	Schema logică de principiu pentru simularea evoluției nivelului activității catalizatorului în ansamblul RCSF-GSF.....	100
6.2	Schema logică a programului REACTREG pentru simularea evoluției caracteristicilor catalizatorului în ansamblul RCSF-GSF.....	101
6.3	Influența numărului de particule luate în considerare în cursul simulării asupra evoluției nivelului activității medii a catalizatorului la intrarea în RCSF.....	104
6.4	Histograme ale DS medii pe ciclu în RCSF pentru primele 200 cicluri și diferite numere de particule.....	105
6.5	Histograme ale DS medii pe ciclu pentru primele 200 cicluri și diferite numere de particule în cele două aparate.....	105
6.6	Corelația de serie cu întârziere de un pas a DS ale unei particule.....	106
6.7	Influența modului de calcul asupra nivelului activității catalizatorului.....	107
6.8	Influența debitului de catalizator recirculat asupra activității catalizatorului în RCSF...	108
6.9	Influența constantei de dezactivare permanentă asupra activității catalizatorului în RCSF...	109
6.10	Influența fracției de evacuare-alimentare asupra activității catalizatorului în RCSF...	110
6.11	Influența înprospătării catalizatorului asupra activității la intrarea în RCSF.....	111
6.12	Influența înprospătării catalizatorului asupra activității în RCSF.....	111
6.13	Evoluția activității catalizatorului în absența dezactivării permanente.....	112
6.14	DS ale unei particule în cele două aparate.....	113
6.15	Evoluția numărului de particule înlocuite în cursul simulării.....	113

6.16	Vîrsta medie a particulelor din sistem în cursul unei simulări.....	114
6.17	Evoluția activității medii a catalizatorului în cursul unei simulări.....	114
6.18	Evoluția activității medii a catalizatorului în cursul unei simulări.....	115
6.19	Evoluția activității medii a catalizatorului în cursul unei simulări.....	116
A1.1	Reprezentare comparativă a valorilor calculate și a celor din literatură.....	121
A1.2	Influența presiunii asupra compoziției de echilibru.....	122
A1.3	Influența compoziției alimentare asupra compoziției de echilibru.....	122
A2.1	Corelarea datelor statistice privind randamentul unui proces catalitic în funcție de timp.....	125
A2.2	Evoluția producției cumulate și a productivităților.....	128
A3.1	Reprezentare comparativă a datelor experimentale și valorilor calculate privind activitatea catalizatorului în reacția de conversie a metanolului.....	134
A3.2	Dependența activității medii în RCSF de debitul de catalizator recirculat și de fracția de evacuare-alimentare.....	137
A3.3	Curbele de nivel constant al activității catalizatorului și cele de consum specific constant de catalizator la $u_{s\bar{g}} = 0,05$ m/s....	140
A3.4	Curbele de nivel constant al activității catalizatorului și cele de consum specific constant de catalizator la $u_{s\bar{g}} = 0,06$ m/s și $d_p = 0,07$ m.....	141
A3.5	Curbele de nivel constant al activității catalizatorului și cele de consum specific constant de catalizator la $d_p = 0,15$ m.....	141

LISTA TABELELOR

Nr.	Denumirea	Pag.
2.1	Niveluri de modele pentru RCSP.....	16
2.2	Ecuatii de bilanț pentru elementul infinitesimal de fluid.....	33
2.3	Ecuatii de bilanț pentru elementul de reactor sau de fază.....	39
3.1	Relații pentru calculul vitezei minime de fluidizare	48
3.2	" " " " maxime " "	48
3.3	" " " căderii de presiune în stratul fluidizat.....	51
3.4	" " " diametrului bulelor de gaz.	52
3.5	" " " vitezei " " "	53
3.6	Corelarea liniară prin patru puncte.....	56
3.7	" " " cinci "	56
3.8	Probabilitățile de apariție a claselor de numere întâmplătoare.....	59
3.9	Corelarea parabolică prin 15 puncte.....	63
3.10	" " " șapte "	63
3.11	" geometrică " 28 "	64
3.12	" " " cinci "	65
3.13	" " " șapte "	66
3.14	Relații pentru calculul constantei de elutriere....	67
4.1	Relații pentru descrierea dezactivării prin cocsare	73
4.2	Comparația statistică între datele experimentale privind activitatea catalizatorului în reacția de metanare și valorile calculate cu relația (4.16).....	82
5.1	Relații pentru calculul nivelului activității medii a catalizatorului într-un ansamblu RCSP-GSP.....	90
5.2	Soluțiile analitice pentru calculul activităților medii în cazul unor relații cinetice exponențiale.....	91

6.1	Caracteristicile generale (constante) ale ansamblului RCSF-GSF.....	98
6.2	Caracteristicile specifice ale variantelor de calcul.....	99
6.3	Exemplu de protocol al datelor de intrare.....	102
6.4	Soluția analitică - activități medii.....	102
6.5	Evoluția activității catalizatorului și a altor caracteristici.....	103
A1.1	Energiile libere ale componentilor.....	118
A1.2	Funcțiile de energie liberă.....	118
A1.3	Coeficienții parabolilor de interpolare pentru funcțiile de energie liberă.....	118
A1.4	Funcțiile de energie liberă recalulate.....	118
A1.5	" " " " ale componentilor la temperaturile de lucru.....	119
A1.6	Calculul formulelor moleculare corespunzătoare compozițiilor de alimentare.....	119
A1.7	Prezentarea comparativă a compozițiilor la echilibrul	20
A1.8	Comparația statistică a valorilor calculate cu valorile din literatură.....	120
A2.1	Corelarea statistică a datelor privind randamentul.	126
A2.2	Valorile productivității curente.....	127
A2.3	Determinarea duratei optime a perioadei de funcționare a catalizatorului.....	127
A2.4	Nivelurile producției cumulate pentru patru durate ale perioadei de funcționare timp de 20 luni.	128
A3.1	Stabilirea caracteristicilor de fluidizare în RCSF.	132
A3.2	" " " " " " GSF.	133
A3.3	Comparația statistică între datele experimentale privind activitatea catalizatorului de conversie a metanolului și valorile calculate cu relația (13.2).....	134
A3.4	Calcululele pentru determinarea constantei p.....	135
A3.5	Nivelurile activității catalizatorului în reactor.	136
A3.6	Dependența debitului de metanol convertit de d_b și u_{sg}	139
A3.7	Consumuri orare de catalizator.....	139

LISTA SIMBOLURILOR

Notă: Simbolurile utilizate numai local au fost definite local.

Litere mici

- a - activitatea normală a catalizatorului;
- a_{jk} - numărul de atomi ai elementului chimic k în molecula compusului j;
- b_k - numărul de atomi-gram din elementul chimic k prezenți în sistemul de reacție;
- c - concentrație;
- c_p - căldură specifică;
- d - diametru;
- g - accelerația gravitațională;
- k_o - constantă de viteză;
- k_G - constanta vitezei de regenerare a catalizatorului;
- k_R - constanta vitezei de dezactivare temporară;
- p - productivitatea unui proces chimic; - constanta vitezei de dezactivare temporară;
- t - timp de staționare a unei particule în stratul fluidizat; timp de reacție;
- u - viteză (de deplasare)
- v_R - viteză de reacție;
- v - vîrstă (a particulei de catalizator);
- x - conversie.

Litere mari

- A - aria transversală a aparatului;
- A_j - specie chimică;
- A_o - aria orificiilor în placa perforată;
- D - diametrul aparatului; - coeficient de difuzie;
- E - energie de activare;
- G_{vg} - debit volumetric de gaz;
- H_c - căldură de combustie;
- H_f - căldură de formare;
- H - înălțimea stratului (de catalizator, fluidizat etc.);
- \mathcal{K}^* - constantă de elutriere;
- M_p - masa particulelor din strat;
- N - numărul de particule luate în considerare în stratul fluidizat;
- N_j - număr de moli ai speciei chimice j;
- P - presiune; - producție totală a procesului chimic;
- P_j - adîncime de penetrare a jeturilor de gaz în strat;

- R - constanta gazelor;
 T - temperatura;
 V_f - volumul fluidului în stratul fluidizat;
 V_p - volumul particulelor în stratul fluidizat;

Litere grecești

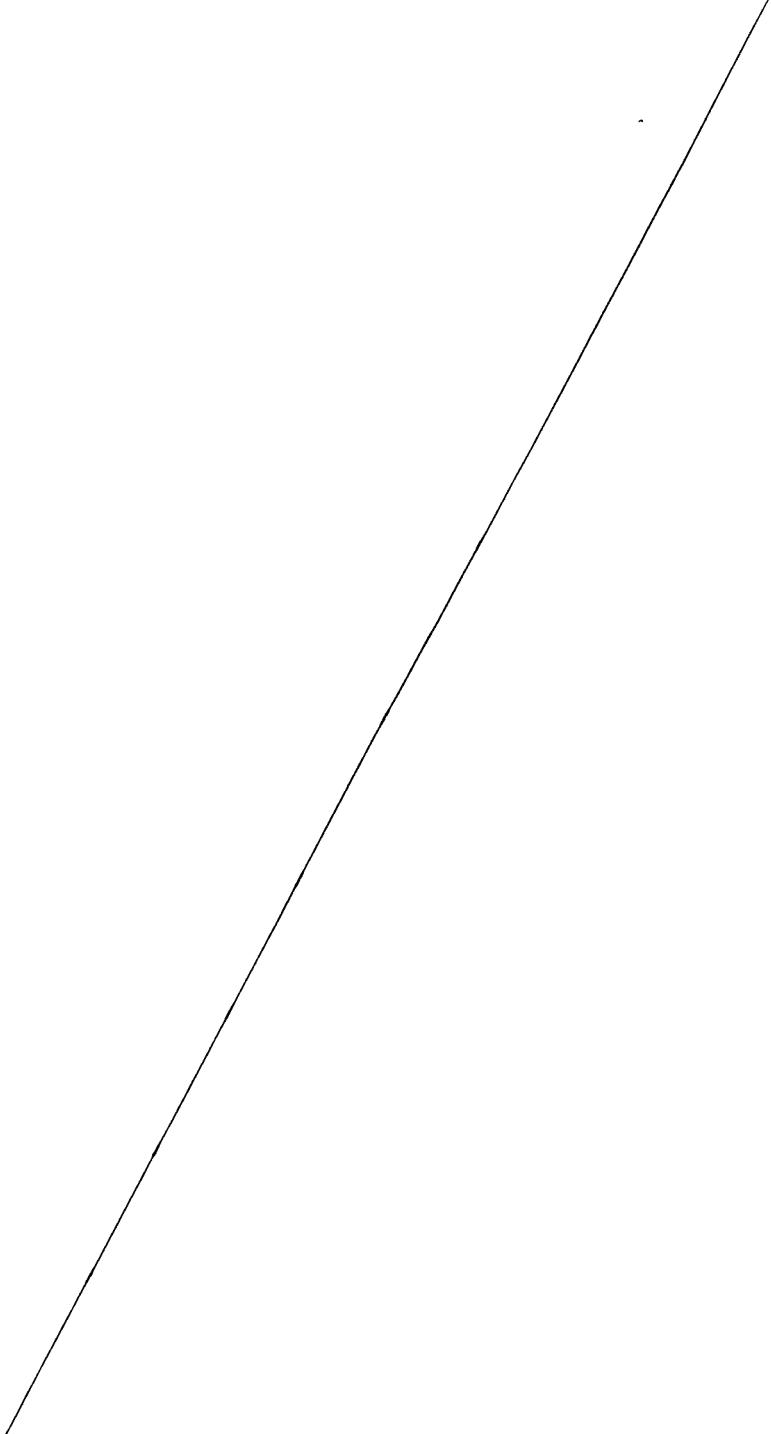
- β - fracția de împospătare a catalizatorului;
 ϵ - fracție de goluri;
 η - viscozitate;
 θ - timp de staționare a unei particule de catalizator în reactor;
 λ - probabilitatea de ieșire a unei particule de catalizator dintr-un strat fluidizat;
 μ_j - potențialul termodinamic al speciei chimice j;
 ν_{ij} - coeficientul stoechiometric al speciei j în reacția i;
 ξ - grad de avansare al reacției;
 κ - multiplicator Lagrange;
 ρ - densitate;
 τ - durata optimă a perioadei de funcționare a unui catalizator;

Indici

- A - intrarea în reactor;
 b - bulă de gaz;
 B - ieșirea din reactor;
 C - intrarea în regenerator;
 D - ieșirea din regenerator;
 ev - evacuare;
 f - fluidizare;
 g - gaz;
 G - regenerator;
 i - reacție chimică; - ciclul de calcul;
 j - specie chimică;
 k - element chimic;
 m - condiții de fluidizare minimă;
 med - valoare medie;
 o - strat fix;
 p - particulă solidă (de catalizator);
 R - reactor;
 s - superficial, aparent (de ex. u_{sg} - viteza superficială a gazului);
 t - condiții de fluidizare maximă, terminală;
 zm - zone moarte (în stratul fluidizat).

Prescurtări

- DS - durată de staționare;
- DDS - distribuția duratelor de staționare;
- GSP - regenerador de catalizator în strat fluidizat;
- RCSF - reactor catalitic în strat fluidizat;
- RN - număr aleator;
- SF - strat fluidizat.



INTRODUCERE

În toate domeniile de activitate științifică are loc în prezent, în condițiile abordării sistemice a fenomenelor studiate, extinderea utilizării modelelor matematice ca principal instrument de lucru. În ingineria chimică, datorită cerințelor de proiectare (realizare) și exploatare (conducere) a unor sisteme complexe de producție, elaborarea de modele matematice și utilizarea acestora au cunoscut o largă aplicare atât ca sferă de cuprindere cât și ca profunzime de abordare a problemelor.

Prezenta teză de doctorat urmărește să contribuie la elucidarea unor aspecte ce privesc folosirea modelelor în ingineria reacțiilor chimice. Se abordează atât obținerea modelelor specifice - ANALIZA - cât și modul de utilizare a acestora - SIMULAREA - în domeniul REACTOARELOR CATALITICE ÎN STRAT FLUIDIZAT.

În primul capitol, după o prezentare concisă a fenomenului de fluidizare gaz-solid, a reactoarelor chimice catalitice și a reactoarelor catalitice în strat fluidizat, se rezumă problematica analizei și simulării cu referire la subiectul lucrării.

Principalele direcții teoretice abordate în cadrul tezei sînt:

- a) MODELELE RCSF: se propune o clasificare a nivelurilor de elaborare a modelelor RCSF după scara de examinare și natura fenomenelor; se prezintă caracteristicile modelelor din fiecare nivel cu exemplificări; se propun două metode de calcul al compoziției de echilibru în sisteme complexe de reacție și un model conceptual de ansamblu al RCSF;
- b) HIDRODINAMICA STRATULUI FLUIDIZAT: se tratează sistematic aspectele referitoare la: - caracteristicile de ansamblu ale stratului fluidizat; - circulația gazului în stratul fluidizat, cu examinarea

mai aprofundată a zonei distribuitorului de gaz;
 - circulația solidelor în stratul fluidizat, abordată folosind o tehnică de lucru bazată pe numere întâmplătoare și se propune un model matematic de calcul al parametrilor hidrodinamici ai stratului fluidizat;

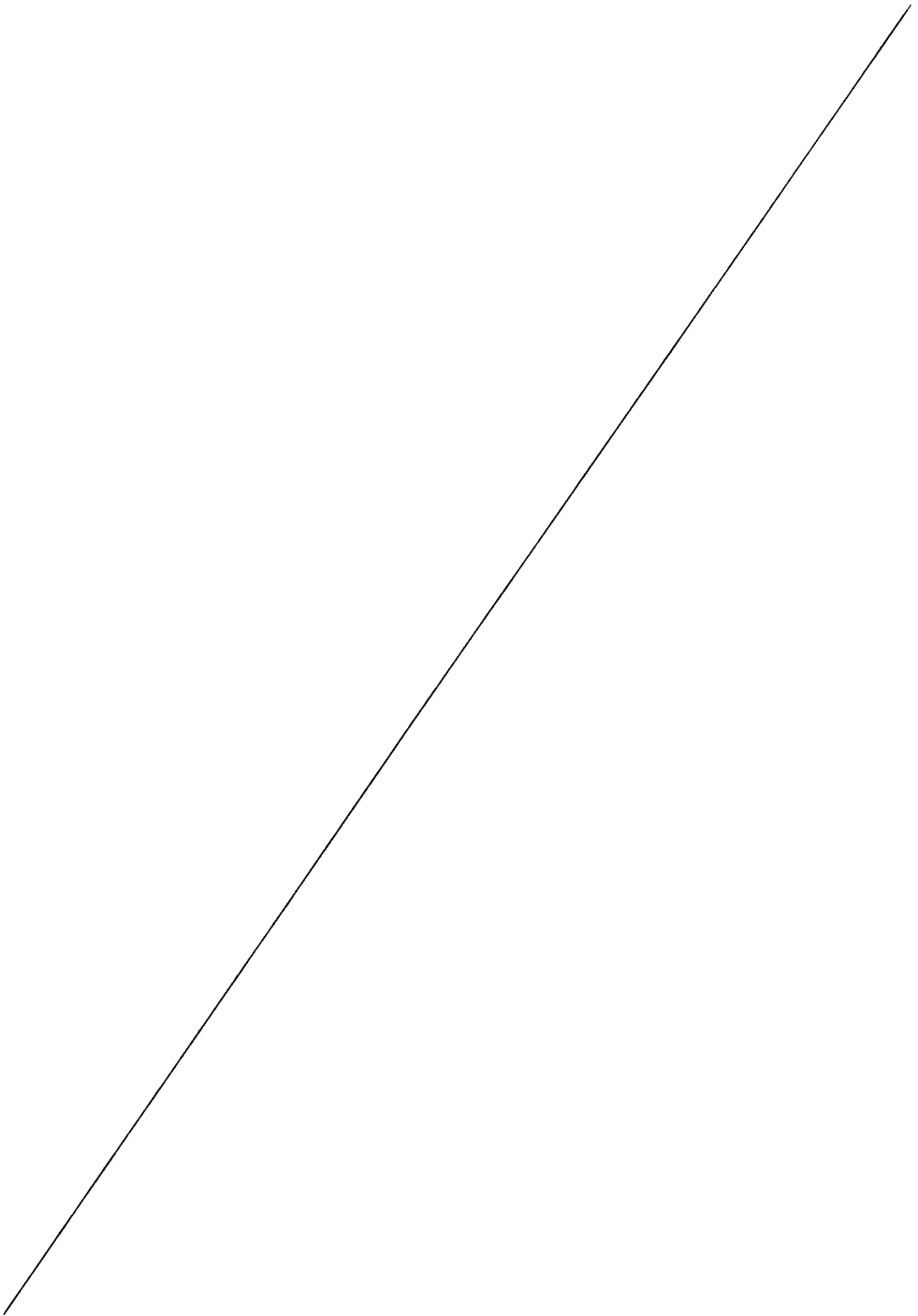
- c) DEZACTIVAREA SI REGENERAREA CATALIZATORILOR: se prezintă cadrul general al problemei dezactivării catalizatorilor și se examinează dezactivarea rapidă prin depunere de cocs pentru care, printr-o abordare fenomenologică, se propune un model de tip logistic ce descrie corect și complet fenomenul; referitor la regenerarea catalizatorilor se propune o metodă de calcul al duratei optime de utilizare a unui catalizator cu viață medie în vederea maximizării producției;
- d) ACTIVITATEA CATALIZATORULUI INTR-UN ANSAMBLU RCSF-GSF: după o prezentare comparativă a metodelor de calcul al activității se elaborează, pe baza metodei stocastice folosind numere întâmplătoare, un model matematic și un program de simulare a evoluției activității catalizatorului; modelul este verificat pe un mare număr de exemple folosind soluțiile analitice de calcul al activității medii; programul de simulare este utilizat pentru a se descrie influența unor parametri ai regimului de circulație în ansamblul RCSF-GSF asupra activității medii staționare a catalizatorului.

Aplicațiile pentru aceste direcții teoretice s-au concretizat în:

1. Calculul compoziției de echilibru în sistemul complex de reacție privind obținerea izoprenului din i-pentan și determinarea condițiilor de presiune, temperatură și alimentare preferabile pentru operarea procesului industrial;
2. Stabilirea duratei optime de utilizare a catalizatorului într-o instalație industrială în vederea maximizării producției pe o perioadă mare de timp;
3. Determinarea influenței condițiilor de circulație a catalizatorului într-un ansamblu RCSF-GSF asupra consumului specific de catalizator, pentru o dezactivare temporară descrisă printr-un model logistic, în cazul conversiei catalitice a metanolului.

În tratarea direcțiilor teoretice abordate și în cadrul aplicațiilor s-au dezvoltat programe de calcul ce pot fi utilizate pentru examinarea cantitativă rapidă a unor situații frecvent întâlnite în practică.

În cadrul tezei de doctorat s-a urmărit realizarea și verificarea unor instrumente de lucru -modele matematice și programe de calcul - cu aplicabilitate imediată în domenii de importanță economică evidentă.



1. REACTOARE CATALITICE CU STRAT FLUIDIZAT.
ANALIZA, MODELARE, SIMULARE.

1.1. Fenomenul de fluidizare gaz-solid.

Se consideră un strat de particule solide de mărimi diferite dar apropiate, aflate în repaus într-un cilindru, pe o placă poroasă. Se presupune că prin placă se circulă în strat un debit crescător de gaz. La viteze mici ale gazului stratul rămâne fix. Cu creșterea vitezei gazului unele dintre particulele mici se mișcă în golurile aflate între particulele mari, dar stratul se poate considera încă fix. Crescând în continuare viteza gazului se ajunge la starea în care stratul este susținut de gaz, adică pierderea de presiune a gazului în strat este egală cu greutatea stratului. În această situație stratul începe să se comporte ca un fluid: toate particulele se pot mișca liber în curentul de gaz. La această viteză, numită viteza minimă de fluidizare, apare deci stratul fluidizat. La creșteri ulterioare ale vitezei gazului pierderea (căderea) de presiune în strat rămâne aproape constantă. Se pot observa bule de gaz lipsite de particule solide. Urcând prin strat bulele își măresc volumul. Trecerea în stare fluidizată și apariția bulelor au drept urmare și o mărire a volumului stratului de particule, expandarea acestuia. Dacă diametrul vasului în care se află stratul fluidizat nu este prea mare se poate atinge o viteză a gazului la care diametrul bulelor devine egal cu diametrul stratului și are loc un fenomen de pistonare. În condiții de pistonare contactarea între gaz și particulele solide este foarte scăzută. La viteze și mai mari ale gazului apare o diluare mai accentuată a stratului fluidizat și apoi fenomenul de antrenare a particulelor sau de transport pneumatic al particulelor solide. Delimitarea diferitelor regiuni în curgerea bifazică gaz-solid se face examinând reprezentarea grafică a căderii de presiune în funcție de viteza gazului, așa cum se prezintă în figura 1.1. Domeniul vitezelor la care se poate opera un strat fluidizat este limitat inferior de viteza minimă de fluidizare a particulelor mari, u_{mf} , iar superior de viteza la care sînt antrenate din strat particulele mici u_{tf} . Raportul acestor viteze, u_{tf}/u_{mf} , variază în limite foarte largi, de la 90:1 pentru straturi fluidizate alcătuite din

particule mici la 10:1 pentru straturi fluidizate alcătuite din particule mari [1]. În funcție de proprietățile particulelor solide și ale agentului de fluidizare sînt citate în literatură diferite valori cuprinse între aceste limite [2].

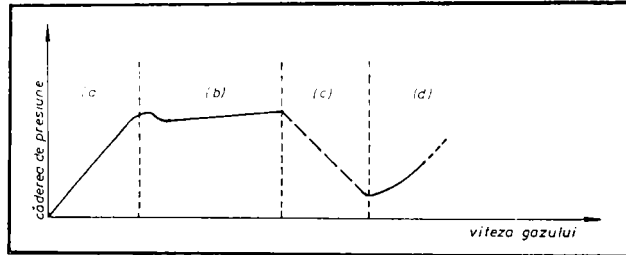


Figura 1.1. Regiunile curgerii gaz-solid: a) strat fix; b) strat fluidizat; c) regiune intermediară (pistonare, strat străpuns sau fluidizare rapidă); d) transport pneumatic.

De fapt structura stratului fluidizat este mai complexă decât a fost prezentată mai sus. Astfel, pot apare în strat canale preferențiale pentru curgerea gazului precum și zone stagnante conținând particule solide nefluidizate.

De asemenea, între regiunea de fluidizare și cea de transport pneumatic pot apare și alte comportamente: dacă gazul este introdus printr-un singur orificiu central într-un suport conic poate apărea stratul străpuns, iar dacă se recirculă continuu particule solide preluate de la partea superioară a stratului fluidizat la baza acestuia, apare un strat fluidizat circulant sau rapid [3,4].

Caracteristicile principale ale stratului fluidizat: comportarea ca un fluid, amestecarea intensă a fazelor și suprafața mare de contact solid-gaz induc o serie de avantaje tehnologice și de operare [3], mai importante fiind:

- rezistența hidraulică mică;
 - particulele solide pot fi reactant, catalizator sau/și purtător de căldură;
 - regim staționar ușor de atins și stabil;
 - uniformizarea temperaturilor și a concentrațiilor în strat.
- Desigur, există și o serie de inconveniente, legate mai ales de următoarele aspecte:
- debitul minim de gaz impus de viteza minimă de fluidizare;
 - expandarea stratului;
 - structuri neomogene în strat;
 - antrenarea particulelor fine din strat;
 - amestecarea produselor de reacție cu reactanții.
- Acste inconveniente au o serie de implicații asupra performanțelor

1

aparaterelor care operează în strat fluidizat, implicații de natură tehnologică și/sau economică. Pentru remedierea unor astfel de neajunsuri se utilizează o serie de tehnici de lucru [3], între care:

- folosirea gazelor sub presiune;
- utilizarea șicanelor;
- vibrarea stratului sau pulsarea fluidului;
- agitarea interioară sau fluidizarea centrifugală.

Date fiind avantajele stratului fluidizat utilizarea acestuia s-a răspândit rapid și în alte domenii decât cel al reactoarelor chimice, domeniul în care s-a dezvoltat prima aplicație [1].

1.2. Reactoarele chimice cu strat fluidizat.

Așa cum s-a arătat, particulele solide pot avea într-un strat fluidizat rolul de reactant, catalizator și/sau purtător de căldură. În mod corespunzător, într-un reactor chimic care operează în strat fluidizat se pot desfășura:

a) - reacții gaz-solid, situație în care unul dintre reactanți se află în faza gazoasă, iar altul sub formă de particule solide; în funcție de natura reactanților particulele solide suferă modificări de compoziție și/sau de formă, iar faza gazoasă își schimbă compoziția. Prima aplicație industrială a reactoarelor cu strat fluidizat pentru reacții gaz-solid datează din anul 1926 - generatorul de gaz Winkler - și producea gaz de sinteză din cărbune, aer și vapori de apă [1]. Ulterior au fost introduse reactoare cu strat fluidizat și în alte domenii în care au loc reacții gaz-solid, cum sînt: calcinarea calcarului și a dolomitei, producția de clinker, prăjirea minereurilor de sulfuri metalice, reducerea minereurilor (oxizi) de fier, ș.a.

b) - reacții în fază gazoasă catalizate de solide, situație în care reactanții sînt în faza gazoasă, dar reacția se desfășoară pe suprafața particulelor solide ce conțin catalizatorul; particulele solide (catalizatorul) pot să-și păstreze proprietățile fizice și activitatea catalitică practic neschimbate o perioadă mare de timp sau pot să sufere modificări ale formei sau compoziției, deci să se dezactiveze, într-un interval de timp scurt. În primul caz pentru desfășurarea procesului chimic în bune condiții este suficient un singur aparat - reactorul, iar catalizatorul se înlocuiește sau se regenerează la intervale mari de timp, de ordinul lunilor sau anilor. În cel de al doilea caz procesul chimic necesită pentru o funcționare neîntreruptă și eficientă două aparate - reactorul catalitic și regeneratorul catalizatorului, între care se stabilește o circulație continuă: a catalizatorului dezactivat spre

regenerator și a catalizatorului regenerat spre reactor. Prima aplicație industrială a reactoarelor catalitice în strat fluidizat datează din anul 1942 - un ansamblu reactor-regenerator cunoscut sub numele SCD Model I - și producea benzină de aviație prin cracarea fracțiunilor grele de la distilarea țițeiului folosind catalizatori bază de alumină [1]. Ulterior au fost introduse pe scară largă reactoare catalitice în strat fluidizat atât în cazuri în care catalizatorul rămâne aproape neschimbat în timp, cum sînt sintezele de oxid de etilenă, cloruri de alchil, acrilonitril, ș.a. precum și în cazuri în care catalizatorul suferă o dezactivare rapidă și necesită regenerarea frecventă: sinteza Fischer Tropsch, cracarea și reformarea catalitică a hidrocarburilor, dehidrogenarea butanului și a utenelor, ș.a. În prezent se preconizează realizarea procesului de conversie catalitică a metanolului la olefine inferioare sau hidrocarburi aromatice într-un astfel de ansamblu reactor-regenerator [5].

c) - reacții în fază gazoasă avînd efecte termice deosebit de mari, situație în care particulele solide au numai rolul de purtători de căldură; cea mai cunoscută aplicație industrială este reactorul de cracare termică a hidrocarburilor grele din petrol pentru producerea de olefine [1].

1.3. Reactoarele catalitice în strat fluidizat.

Corespunzător celor două posibilități de comportare a catalizatorului în timpul reacției se disting cele două modalități de realizare a procesului chimic, așa cum se prezintă în figura 1.2: - cu un singur aparat, reactorul catalitic în strat fluidizat (RCSF); - cu două aparate, RCSF și regeneratorul în strat fluidizat (GSF).

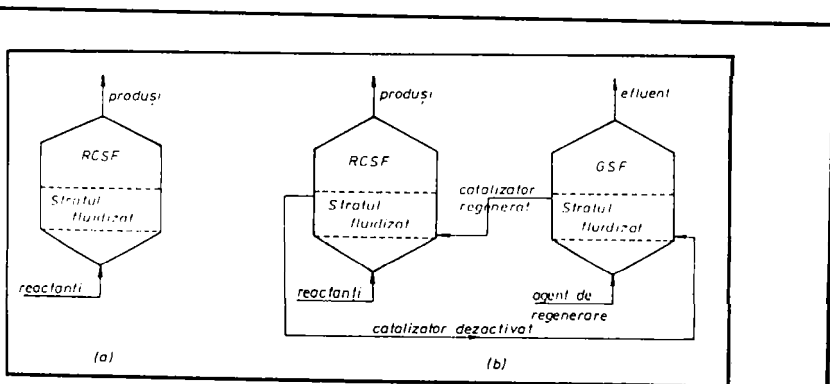


Figura 1.2. Modalitățile de realizare a proceselor chimice catalitice în strat fluidizat: a) pentru catalizator care își păstrează timp îndelungat proprietățile; b) pentru catalizator care se dezactivează rapid.

În fiecare din aparatele cu strat fluidizat reprezentate se pot distinge:

- o zonă de intrare a gazului de fluidizare (reactant sau agent de regenerare) situată la partea inferioară a aparatului în apropierea distribuitorului de gaz, caracterizată de existența atât a unei amestecări foarte viguroase a gazului cu particulele solide cât și a unor zone stagnante; înălțimea acestei zone este determinată de distanța pe care o parcurg jeturile de gaz înainte de a forma bule; în aparatele industriale este de ordinul centimetrelor;

- o zonă de fluidizare în care se realizează, după condițiile concrete de lucru, o fluidizare mai mult sau mai puțin omogenă; în aparatele industriale există aproape întotdeauna bule în această zonă; contactul între reactantul gazos și catalizatorul solid are loc și reacția se desfășoară aproape în totalitate în această zonă;

- o zonă de liniștire situată la partea superioară a aparatului în care gazul mai conține particule de catalizator antrenate, care în cea mai mare parte revin în strat fie prin cădere liberă, fie prin separare cu baterii de cicloane.

În unele situații, pentru descrierea procesului chimic, pot căpăta importanță zona de intrare a gazului (cum este cazul arderii cocsului depus pe particulele de catalizator, ardere ce are loc în regenerator) sau zona de liniștire (datorită suprafeței specifice foarte mari a particulelor fine de catalizator antrenate).

Se poate spune că RCSF constituie o posibilitate de desfășurare a reacțiilor catalitice intermediară între două extreme - reactorul cu strat fix și reactorul cu antrenare a solidului (cu strat circulant).

Avantajele RCSF ar putea fi sintetizate astfel:

- manipularea ușoară a catalizatorului și deci adaptabilitatea la procese continue;
- amestecarea rapidă a reactanților cu catalizatorul, ceea ce conduce la operare aproape izotermă și concentrații de gaz și de solid aproape constante;
- adecvarea pentru operare la scară industrială;
- posibilitatea preluării unei părți a căldurii de reacție prin recircularea catalizatorului;
- viteze mari de transfer de căldură și de masă între gaz și catalizator, între stratul fluidizat și obiectele imersate.

Una din problemele dificile ale RCSF este însă estimarea performanțelor în funcționare. Este necesar un efort de analiză a proprietăților și comportării stratului fluidizat precum și a proceselor de transfer de masă și de căldură ce însoțesc desfășurarea

reacției chimice în vederea obținerii de informații și relații de calcul care să poată fi utilizate la dimensionarea, la conducerea și respectiv la optimizarea RCSF.

1.4. Dimensionarea RCSF.

Spre deosebire de abordarea cinetică și termodinamică - suficiente pentru reacții chimice, în cazul proceselor chimice care se desfășoară în reactoarele industriale trebuie examinați în plus atît factorii fizici legați de fenomenele de transfer (de căldură, de masă, de moment), cît și factorii economici.

Scopul activității de dimensionare tehnologică a reactoarelor chimice îl constituie stabilirea caracteristicilor structurale și dimensionale ale spațiului organizat în care se va desfășura procesul chimic, tipul de reactor, dimensiunile acestuia, condițiile de operare, cerințele privind modul de control și automatizare. La dimensionarea reactoarelor chimice se precizează și alte aspecte cum sînt: specificațiile pentru dimensionarea mecanică și caracterizarea economică a procesului chimic [6,7].

În cazul RCSF, pornind de la informații privind cinetica reacțiilor chimice și caracteristicile fizico-chimice ale participanților la proces (reactanții și catalizatorul) dimensionarea constă în stabilirea, pentru o capacitate de producție dată, a următoarelor aspecte:

- caracteristicile fizice ale reactorului: diametrul, înălțimea, armăturile interne;
- parametrii de operare: debite, temperaturi și presiuni de lucru, încărcătura de catalizator și frecvența înlocuirii sau regenerării acestuia;
- performanțele procesului chimic: conversii, randamente, selectivități;
- caracteristicile economice ale procesului chimic: consumuri specifice de materii prime, energie și alte utilități, duratele de serviciu.

Activitățile de dimensionare tehnologică a RCSF se pot desfășura numai în condițiile existenței informațiilor privind reacția chimică și comportamentul catalizatorului, privind circulația gazului și a catalizatorului. Ca și în cazul oricărui tip de reactor chimic are o importanță deosebită reprezentarea simplificată, modelul de la care se pornește.

Datorită complexității fenomenelor de circulație și de transfer în sistemul catalitic gaz-solid, dimensionarea RCSF reprezintă una din problemele dificile ale ingineriei chimice. Este îndeobște admis

în prezent că este imposibil de elaborat un model general aplicabil în cazul RCSF [8,9].

1.5. Analiza și simularea RCSF.

Procesele chimice se caracterizează printr-o complexitate deosebită, printr-un număr și o diversitate de parametri considerabile. Acești parametri se influențează de regulă reciproc prin legături de tip neliniar. Datorită acestei complexități cunoașterea proceselor chimice nu se poate realiza decât folosind reprezentări simplificate ale acestora, adică modele.

Se poate spune că modelul reprezintă elementul central în studierea unui proces chimic, constituind atât scopul activităților de analiză a procesului cât și instrumentul pentru simularea procesului.

1.5.1. Analiza RCSF.

Analiza unui fenomen sau proces poate fi calitativă sau cantitativă. În domeniul ingineriei chimice se utilizează, aproape fără excepție, analiza cantitativă având drept scop elaborarea unui model al procesului chimic.

Procesele chimice din RCSF observate destul de precis sînt întotdeauna complexe și de natură neliniară. Pentru scopuri practice sînt necesare modele relativ simple care constituie, prin urmare, aproximări sau simplificări deliberate ale realității.

În timpul analizei - al elaborării modelului - unui RCSF are loc deci în mod inevitabil un compromis între complexitatea sau precizia modelului și aplicabilitatea acestuia, compromis care depinde de scopurile modelării.

În general, modelul unui reactor chimic este un obiect izomorf oarecare, mai simplu din toate punctele de vedere decât reactorul în afară de acele caracteristici și acei parametri a căror influență trebuie studiată și determinată. Desigur, pentru un reactor se pot imagina și realiza mai multe modele care se deosebesc prin numărul parametrilor luați în considerare, adică prin fidelitatea cu care reprezintă desfășurarea procesului chimic [10].

Dintre numeroasele criterii de clasificare a modelelor s-au reținut ca importante în contextul lucrării de față două și anume:

- după natura lor modelele pot fi modele fizice și modele abstracte;
- după funcția îndeplinită modelele pot fi modele de studiu (de învățare) și modele predictive (de calcul).

Modelele fizice sînt constituite din instalații de laborator sau instalații pilot (mai rar instalații semiindustriale) prevăzute în mod expres cu posibilități de modificare a valorilor unor parametri în vederea reproducerii procesului studiat în diferite condiții de lucru.

Modelele abstracte sau simbolizate sînt alcătuite din descrieri matematice ale procesului chimic. Numite frecvent modele matematice, acestea conțin de regulă seturi de ecuații de diverse tipuri, adesea ecuații diferențiale cu derivate ordinare (modele cu parametri concentrați) sau cu derivate parțiale (modele cu parametri distribuiți) care descriu fenomenele cinetice și de transfer din cadrul RCSF. Modelul matematic complet al unui proces chimic trebuie să conțină următoarele categorii de relații [10a]: legăturile între variabilele fundamentale ale procesului atît în regimuri staționare cît și nestaționare, restricțiile impuse funcționării procesului și un criteriu de optimizare (cel puțin). Ținînd seama de natura fenomenelor care au loc în procesul studiat - deterministă sau stocastică - modelele matematice pot fi:

- modele deterministe (rigide), exprimate fie numeric, fie analitic, dar utilizînd în orice caz valori medii, fără a lua în considerare distribuția statistică de probabilitate;

- modele stocastice, exprimate fie analitic (utilizînd legi de distribuție a variabilelor discrete sau continue și eșantionarea), fie numeric (utilizînd distribuții de valori ale variabilelor generate cu tehnici bazate pe numere întîmplătoare).

Modelele de studiu pot avea drept scop [9]:

a) studierea unor fenomene simple, izolate de cadrul general, complex în care se desfășoară în realitate, în vederea formulării unor teorii generale;

b) descrierea unor fenomene complexe, puternic neliniare; datorită numărului foarte mare de parametri și complexității un astfel de model rămîne valabil pentru un domeniu restrîns de condiții.

Modelele predictive - orice model care descrie un RCSF are, finalmente, un rol predictiv - pot fi, după momentul constituirii, nivelul de cunoaștere a realității și scopul urmărit [9]:

- modele de dimensionare a aparatelor, care de regulă conțin extrapolări ale unor relații, disponibilitatea fiind în acest caz mai importantă decît precizia; aceasta deoarece dimensionarea unui flux tehnologic necesită modificări frecvente ale condițiilor impuse fiecărui utilaj, mai ales cînd există debite mari de recirculare;

- modele de conducere a proceselor, care conțin caracteristici precizate ale sistemului întrucît, la instalații existente

precizia are (în acest caz) o importanță mult mai mare decât disponibilitatea care este limitată la situațiile ce pot apărea în mod obiectiv, în instalația chimică în cauză;

- modele de optimizare care necesită o cunoaștere profundă, detaliată a procesului, îndeosebi a vitezelor de desfășurare a fenomenelor care au loc în reactor; elaborarea unui astfel de model necesită, pe lângă informațiile obținute în laborator și/sau instalația pilot, observarea atentă pe o anumită perioadă și efectuarea de măsurători în instalația industrială; precizia unui model de optimizare este mult mai mare decât a unui model de dimensionare, luându-se în mod obligatoriu în considerare și aspectele economice ale desfășurării procesului.

1.5.2. Simularea RCSF.

După natura modelului utilizat, simularea funcționării unui RCSF poate fi simulare fizică sau simulare matematică.

Simularea fizică implică reproducerea fenomenului studiat - funcționarea RCSF - la diverse scări. Simularea fizică înseamnă deci operarea unor RCSF mai simple și /sau mai mici urmată de analiza influenței diferiților factori asupra performanțelor acestor modele. În tratarea datelor experimentale obținute prin simulare fizică se urmărește frecvent constituirea unor indicatori sintetici, de regulă valori adimensionale, a unor criterii de similitudine care să caracterizeze în ansamblu desfășurarea procesului chimic. Ulterior, prin reproducerea aceluiași valori ale acestor criterii de similitudine atât în model cât și în sistemul real studiat procesul se reproduce la o scară din ce în ce mai mare pînă la nivelul instalației industriale. Aplicarea acestei metode este imposibilă în cazul RCSF deoarece prezența reacțiilor chimice duce la obținerea unor criterii de similitudine simultan incompatibile. Altfel spus, utilizarea numai a simulării fizice pentru RCSF are o valoare cognitivă redusă și poate constitui o sursă de dificultăți în dezvoltarea unui proces industrial [10a].

Simularea matematică înseamnă descrierea fenomenului studiat - funcționarea RCSF - sub aspect cantitativ, în diverse circumstanțe, folosind modele matematice ale acestuia. Presupunînd existența unui model matematic adecvat al procesului studiat, simularea matematică are drept element central crearea unui algoritm de rezolvare a modelului, adică de simulare a procesului și drept cerință absolută verificarea concordanței între rezultatele simulării și caracteristicile reale ale procesului. Spre deosebire de simularea fizică,

modificările au loc în acest caz numai în descrierea - modelul - procesului, sau asupra valorilor de intrare, obținându-se valorile de ieșire cu ajutorul unui sistem de calcul prin folosirea unui algoritm adecvat. Simularea matematică nu se opune simulării fizice; acestea se completează reciproc și constituie împreună calea de cunoaștere a unor procese complexe cum sînt cele din RCSF. Este de menționat însă că simularea matematică necesită mai puține cheltuieli și durează mai puțin decît simularea fizică, dar trebuie completată, validată, cu măsurători asupra procesului real.

2. MODELE ALE REACTOARELOR CATALITICE IN STRAT FLUIDIZAT.

In domeniul atît de complex al RCSF utilizarea modelelor matematice a devenit o metodă de lucru deosebit de răsîndită, mai ales odată cu dezvoltarea sistemelor de prelucrare automată a datelor.

Spre deosebire de modelele fizice, a căror realizare și utilizare antrenează cheltuieli mari și necesită durate mari de experimentare, modelele matematice se realizează cu cheltuieli relativ mici (documentare, prelucrarea unor date disponibile, elaborarea de scheme logice), iar utilizarea acestora nu necesită cheltuieli sau durate mari (elaborarea unor programe de calcul și rularea acestora pentru combinații de valori ale parametrilor din model).

Modelele matematice trebuie însă verificate în orice caz cu date experimentale (obținute pe modele fizice) sau cu date din instalații chimice în funcțiune.

In măsura în care descriu corect procesul chimic studiat modelele matematice pot servi la simularea funcționării acestuia pentru o varietate de scopuri:

- dimensionare tehnologică;
- transpunere la scară (de la o instalație de laborator sau o instalație pilot la o instalație industrială sau, după necesități, invers);
- conducerea procesului (operare, control optimal);
- optimizare (mai ales abordînd procesul și din punct de vedere economic).

Tipurile de modele matematice folosite frecvent pentru RCSF sînt [7]:

- modele deterministe; *
- modele stocastice bazate pe funcții de probabilitate;
- " " " " numere aleatoare;
- " statistice (empirice).

In această lucrare se utilizează:

- modele deterministe pentru aspectele de cinetică și termodinamică chimică (de exemplu cele din secțiunea 2.2) precum și pentru unele aspecte ale funcționării ansamblului RCSF-GSF;
- modele stocastice bazate pe numere aleatoare pentru descrierea comportării particulelor de catalizator și a dezactivării acestuia;

- modele statistice pentru descrierea comportării gazului și dezactivării catalizatorului.

2.1. Niveluri de elaborare a modelelor pentru RCSF.

Corespunzător scării de examinare și naturii fizice sau chimice fenomenelor se pot distinge șase niveluri de elaborare a modelelor tematice pentru RCSF, așa cum se arată în tabelul 2.1.

Tabelul 2.1. Niveluri de modele pentru RCSF

Natura fenomenului de examinare	Chimică	Fizică	Fizico-chimică	Complexă
Moleculară	① MODELE ALE TERMODINAMICII ȘI CINETICII			
Microscopică		② MODELE ALE ELEMENTULUI INFINITZIMAL DE FLUID	③ MODELE ALE GRĂNULII DE CATALIZATOR	
Macroscopică			④ MODELE ALE ELEMENTULUI DE REACTOR	
Zonă a reactorului			⑤ MODELE ALE STRĂLUI FLUIDIZAT	
Întregul reactor				⑥ MODELE DE ANSAMBLU ALE REACTORULUI

Modelele de nivel ①, ②, și ④ se referă la procese omogene. Acestea pot descrie unele aspecte ale comportării fazei gazoase din RCSF. Modelele de nivel ③, ⑤ și ⑥ se referă la procese eterogene. Acestea descriu aspectele caracteristice, determinante ale RCSF.

În continuare se vor prezenta elementele importante privind diversele tipuri de modele ce se includ în cele șase niveluri prezentate.

2.2. Modele ale termodinamicii și cineticii chimice.

Principalele aspecte ce trebuie reflectate în modelele de acest nivel se referă la:

- efectul termic al reacțiilor chimice;
- echilibrul reacțiilor chimice;
- viteza reacțiilor chimice.

În cazul proceselor chimice în care sînt implicate un număr mare de specii chimice elaborarea relațiilor de calcul pentru cele

trei aspecte menționate este relativ simplă și se poate face în mare măsură pe baza datelor din literatură. În astfel de cazuri determinările experimentale sînt necesare doar pentru stabilirea vitezelor de reacție.

În cazul proceselor chimice realizate la scară industrială au loc de regulă, concomitent, mai multe reacții chimice în care sînt implicate numeroase specii chimice. Mai frecvente sînt trei situații [9]:

- o materie primă este transformată într-un amestec complex de produse;
- un amestec complex de reactanți este transformat într-un amestec complex de produse;
- procese de polimerizare.

Dintre acestea primele două situații se întîlnesc și în cazul RCSEF.

Notînd cu Λ_j , $j=1,2,\dots,s$ speciile chimice prezente în sistemul de reacție în care au loc $i=1,2,\dots,r$ reacții chimice avînd coeficienții stoechiometrici ν_{ij} , ansamblul reacțiilor care au loc se reprezintă astfel:

$$\sum_{j=1}^s \nu_{ij} \Lambda_j = 0; \quad i = 1, 2, \dots, r \quad (2.1)$$

Notînd cu $(\Delta N_j)_i$ variația numărului de moli ai speciei j în reacția i , măsura transformărilor chimice din sistem este dată de gradul de avansare al fiecărei reacții:

$$\xi_i = \frac{(\Delta N_j)_i}{\nu_{ij}} \quad (2.2)$$

2.2.1. Efectul termic al reacțiilor chimice.

Acest efect se poate calcula aplicînd legile lui Hess și Kirchhoff [11]. Pentru reacția chimică i efectul termic standard se poate calcula conform legii lui Hess:

- din călduri de formare standard:

$$(\Delta H_{R,298}^{\circ})_i = \sum_{j=1}^s \nu_{ij} \cdot (H_{f,298}^{\circ})_j \quad (2.3)$$

- din călduri de combustie standard:

$$(\Delta H_{R,298}^{\circ})_i = - \sum_{j=1}^s \nu_{ij} (H_{c,298}^{\circ})_j \quad (2.4)$$

Căldura de reacție la o altă temperatură decît cea standard poate fi calculată pe baza legii lui Kirchhoff:

534454
335 G

$$\frac{d}{dT}(\Delta H_R^0)_i = (\Delta c_p)_i \quad (2.5)$$

în care Δc_p este variația căldurii specifice la presiune constantă a amestecului de reacție. Căldura specifică a unei specii chimice este exprimată în literatură sub formă de polinoame, cel mai adesea de ordinul 2, ale temperaturii:

$$c_{p,j} = \alpha_j + \beta_j \cdot T + \gamma_j \cdot T^2 \quad (2.6)$$

astfel încît;

$$(\Delta c_p)_i = \sum_{j=1}^s \nu_{ij} \cdot c_{p,j} = (\Delta \alpha)_i + (\Delta \beta)_i \cdot T + (\Delta \gamma)_i \cdot T^2 \quad (2.7)$$

Prin integrarea ecuației (2.5) între temperatura standard și temperatura T se obține efectul termic al reacției i la această temperatură:

$$\begin{aligned} (\Delta H_{R,T}^0)_i &= (\Delta H_{R,298}^0)_i + (\Delta \alpha)_i \cdot (T - 298) + \\ &+ (\Delta \beta)_i \cdot (T^2 - 298^2)/2 + (\Delta \gamma)_i \cdot (T^3 - 298^3)/3 \end{aligned} \quad (2.8)$$

Pentru ansamblul de r reacții chimice avînd gradele de avansare ξ_i efectul termic global la temperatura T este:

$$\sum_{i=1}^s (\Delta H_{R,T}^0)_i \cdot \xi_i \quad (2.9)$$

Deoarece gradele de avansare ale reacțiilor sînt dependente de temperatură, în cazul unor sisteme complexe de reacție determinarea efectului termic necesită folosirea unor metode numerice de rezolvare a sistemelor de ecuații neliniare.

2.2.2. Echilibrul reacțiilor chimice.

Este necesară examinarea acestui aspect atunci cînd în cadrul procesului chimic se desfășoară reacții reversibile. Compoziția la echilibru limitează performanțele posibile într-un reactor chimic. Prezența catalizatorului afectează numai timpul și eventual calea de apropiere de starea de echilibru.

Compoziția de echilibru se poate determina, în principal, pe două căi [11,12,13]:

- folosind valorile constantelor de echilibru termodinamic;
- calculînd printr-o tehnică de optimizare acea compoziție care minimizează funcția de entalpie liberă.

Pentru reacții multiple condiția de echilibru este;

$$\sum_{j=1}^s \nu_{ij} \cdot \mu_j = 0; \quad i = 1, 2, \dots, r \quad (2.10)$$

unde μ_j este potențialul termodinamic al speciei chimice j la temperatura de reacție. Uzual, condiția de echilibru pentru o reacție chimică se exprimă astfel:

$$\Delta G_i^0 = -RT \cdot \ln K_{a,i} \quad (2.11)$$

sau

$$\Delta G_i^0 = -RT \cdot \ln K_{f,i} \quad (2.12)$$

unde ΔG_i^0 este variația entalpiei libere standard în reacția i :

$$G_i^0 = \sum_{j=1}^s \nu_{ij} \cdot G_j^0 \quad (2.13)$$

iar K sînt constantele de echilibru exprimate în funcție de activitatea sau de fugacitatea speciei chimice:

$$K_{a,i} = \prod_{j=1}^s a_j^{\nu_{ij}}, \quad i = 1, 2, \dots, r \quad (2.14)$$

$$K_{f,i} = \prod_{j=1}^s f_j^{\nu_{ij}}, \quad i = 1, 2, \dots, r \quad (2.15)$$

Aceste constante de echilibru adimensionale și dependente numai de temperatură servesc apoi, conform primei metode, la determinarea unor expresii ale constantelor de echilibru care dau informații referitoare la compoziția amestecului de reacție în mărimi măsurabile: presiuni parțiale (K_p), fracții molare (K_x), concentrații molare (K_c).

Cea de a doua metodă amintită mai sus se bazează pe faptul că echilibrul într-un sistem de reacții chimice se stabilește la nivelul minim al entalpiei libere a sistemului. Entalpia liberă a unui amestec conținând s specii chimice este:

$$G(\mathbf{N}) = \sum_{j=1}^s G_j \quad (2.16)$$

unde: $\mathbf{N} = (N_1, N_2, \dots, N_s)$ reprezintă vectorul cantităților în moli ale constituenților;

$$G_j = N_j \cdot (c_j + \ln(N_j/\bar{N})) \quad (2.17)$$

$$c_j = (G^0/RT)_j + \ln P \quad (2.18)$$

$$\bar{N} = \sum_{j=1}^s N_j \quad (2.19)$$

P fiind presiunea totală a sistemului, în atm.

Determinarea compoziției de echilibru a sistemului constă în calculul componentelor vectorului \mathbf{N} , $N_j \geq 0$ care minimizează entalpia liberă a amestecului și satisfac următoarea condiție de conservare a masei:

$$\sum_{j=1}^s a_{jk} \cdot N_j = b_k \quad ; \quad k = 1, 2, \dots, m \quad (2.20)$$

unde a_{jk} reprezintă numărul de atomi ai elementului chimic k în molecula compusului j , iar b_k este masa atomică totală a elementului k inițial prezentă în amestecul de reacție.

Se propun două metode de calcul al compoziției de echilibru în sisteme complexe de reacție [14,15]: o procedură bazată pe metoda Newtonde aflare a extremului unei funcții și o procedură îmbunătățită față de metoda clasică [16]. Îmbunătățirea se referă la reducerea de cca. 10 ori a timpului de calcul în condițiile creșterii preciziei cu două ordine de mărime. În ambele proceduri s-a eliminat restricția de bilanț de materiale din datele de intrare.

În continuare se prezintă cele două proceduri originale de calculare a compoziției de echilibru în amestecuri complexe de reacție. Pentru simplificarea notațiilor se rescriu ecuațiile (2.16) - (2.20) astfel:

$$G(\mathbf{X}) = \sum_{i=1}^s x_i \cdot g_i \quad (2.16')$$

$$g_i = (c_i + \ln(x_i/\bar{x})) \quad (2.17')$$

$$c_i = (G^0/RT)_i + \ln P \quad (2.18')$$

$$\bar{x} = \sum_{i=1}^n x_i \quad (2.19')$$

$$\sum_{i=1}^n a_{ij} \cdot x_i = b_j ; j = 1, 2, \dots, m \quad (2.20')$$

2.2.2.1. Procedura bazată pe metoda Newton generalizată.

Pornind de la ecuațiile (2.16') - (2.19') se poate reformula problema astfel: se urmărește minimizarea funcției

$$F(\mathbf{X}) = \sum_{i=1}^n (c_i + \ln x_i - \ln \bar{x}) x_i \quad (2.21)$$

ale cărei derivate parțiale (importante pentru metodele de aflare a minimumului utilizate în continuare) sînt:

$$\frac{\partial F(\mathbf{X})}{\partial x_i} = c_i + \ln \frac{x_i}{\bar{x}}$$

$$\frac{\partial^2 F(\mathbf{X})}{\partial x_i \partial x_k} = \frac{\bar{x} \cdot \delta_{ik} - x_i}{x_i \cdot \bar{x}}$$

unde

$$\delta_{ik} = \frac{\partial x_i}{\partial x_k} = \begin{cases} 0 & \text{pentru } i \neq k \\ 1 & \text{pentru } i = k \end{cases}$$

În vederea eliminării restricției de bilanț de materiale din datele de intrare ecuația (2.20') se modifică astfel:

$$f_j = \sum_{i=1}^n a_{ij} x_i - b_j ; j = 1, 2, \dots, m \quad (2.22)$$

Pentru aflarea compoziției de echilibru trebuie deci găsit minimul funcției:

$$\Phi = F + \sum_{j=1}^m \lambda_j \cdot f_j \quad (2.23)$$

În punctul de minim trebuie îndeplinite condițiile:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial x_i} = 0 ; i = 1, 2, \dots, n \quad \begin{cases} \frac{\partial F}{\partial x_i} = 0 \text{ ;(condiția de minim)} \\ \frac{\partial f_i}{\partial x_i} = 0 \text{ ;(condiția de deplasa-} \\ \text{sare pe suprafața de} \\ \text{răspuns)} \end{cases} \quad (2.24)$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \lambda_j} = 0 ; j = 1, 2, \dots, m : \text{ (verificarea suprafeței, } (f_j=0)) \quad (2.25)$$

Derivatele parțiale din ecuația (2.24) sînt:

$$\frac{\partial F}{\partial x_k} = c_k + \ln \frac{x_k}{\bar{x}} \quad (2.26)$$

$$\frac{\partial f_i}{\partial x_k} = a_{jk} \quad (2.27)$$

Înlocuind în (2.24) și (2.25) se obține:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial x_k} = c_k + \ln \frac{x_k}{\bar{x}} + \sum_{j=1}^m \lambda_j \cdot a_{jk} = 0 \quad (2.28)$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \lambda_j} = \sum_{i=1}^n a_{ki} \cdot x_i - b_k = 0 \quad (2.29)$$

Adoptînd notațiile:

$$\mathbf{Y} = (x_1, x_2, \dots, x_n, \lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_m) = (y_1, y_2, \dots, y_p) \quad (2.30a)$$

$$\bar{Y} = \sum_{i=1}^p y_i ; p = n + m \quad (2.30b)$$

ecuațiile (2.28) și (2.29) devin:

$$\Psi_k = c_k + \ln y_k - \ln \bar{Y} + \sum_{i=n+1}^p y_i \cdot a_{i-n,k} = 0 ; k=1, 2, \dots, n \quad (2.31)$$

$$\Psi_k = \sum_{i=1}^n a_{k-n,i} y_i - b_{k-n} = 0 ; k = (n+1), (n+2), \dots, p \quad (2.32)$$

Pentru aflarea minimului trebuie rezolvat sistemul de ecuații

(2.31) - (2.32). Se poate utiliza metoda Newton generalizată:

$$\sum_{i=1}^p \frac{\partial Y_k}{\partial x_i} dx_i = -Y_k(\mathbf{X}_0) ; k = 1, 2, \dots, p \quad (2.33)$$

În acest caz ecuația generală (2.33) se scrie astfel:

- pentru ecuația (2.31):

$$\sum_{i=1}^p \left(\frac{\tilde{d}_{ik}}{y_k} - \frac{\sum_{j=1}^n \tilde{d}_{ij}}{\bar{Y}} + \sum_{j=n+1}^p \tilde{d}_{ij} \cdot a_{j-n,k} \right) dy_i = - (c_k + \ln y_k - \ln \bar{Y} + \sum_{j=n+1}^p y_j a_{j-n,k}) ; k=1, 2, \dots, n \quad (2.34)$$

- pentru ecuația (2.32):

$$\sum_{i=1}^p \left(\sum_{j=1}^n a_{k,j} \cdot \tilde{d}_{ij} \right) dy_i = - \left(\sum_{j=1}^n a_{k,j} \cdot y_j - b_k \right) ; \quad (2.35)$$

$$k = (n+1), (n+2), \dots, p$$

Sistemul alcătuit din ecuațiile (2.34) și (2.35) poate fi scris sub formă matriceală. Matricea în care cantitățile dy_i , la care se referă condiția de convergență, nu sînt scrise poate fi partitionată astfel:

$(\frac{1}{y_1} - \frac{1}{\bar{Y}}), -\frac{1}{\bar{Y}}, \dots, -\frac{1}{\bar{Y}}$	$a_{1,1}, a_{2,1}, \dots, a_{m,1}$	$-(c_1 + \ln y_1 - \ln \bar{Y} + a_{1,1} y_{n+1} + \dots + a_{m,1} y_{m+n})$
$-\frac{1}{\bar{Y}}, (\frac{1}{y_2} - \frac{1}{\bar{Y}}), \dots, -\frac{1}{\bar{Y}}$	\dots	\dots
\vdots	\vdots	\vdots
$-\frac{1}{\bar{Y}}, -\frac{1}{\bar{Y}}, \dots, (\frac{1}{y_n} - \frac{1}{\bar{Y}})$	$a_{1,n}, a_{2,n}, \dots, a_{m,n}$	$-(c_n + \ln y_n - \ln \bar{Y} + a_{1,n} y_{n+1} + \dots + a_{m,n} y_{m+n})$
$a_{1,1}, a_{1,2}, \dots, a_{1,n}$	$0, 0, \dots, 0$	$-(a_{1,1} y_1 + a_{1,2} y_2 + \dots + a_{1,n} y_n)$
\vdots	\vdots	\vdots
$a_{m,1}, a_{m,2}, \dots, a_{m,n}$	$0, 0, \dots, 0$	$-(a_{m,1} y_1 + a_{m,2} y_2 + \dots + a_{m,n} y_n)$

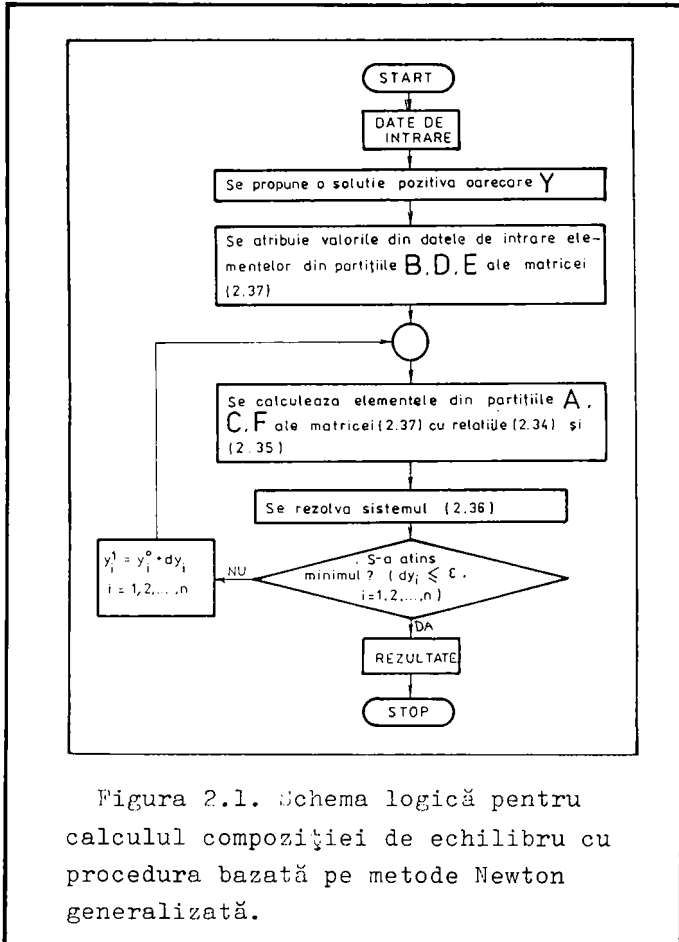
sau

A	B	C
D	E	F

(2.37)

În figura 2.1 se prezintă sub formă de schemă logică tehnică de lucru a acestei proceduri bazată pe metoda Newton generalizată. Datele de intrare se referă la entalpiile libere ale speciilor chimice G_i^0 sau, mai bine funcțiile de entalpie liberă $(G^0/RT)_i$, compoziția alimentării și presiunea sistemului de reacție, P. Rezultatele se obțin sub forma cantităților exprimate în moli din

Fiecare specie chimică prezintă la echilibru.



2.2.2.2. Procedura cu accelerare a convergenței și îmbunătățirea preciziei de calcul.

Metoda prezentată în literatură [16] pentru determinarea compoziției de echilibru prin minimizarea funcției de entalpie liberă se bazează pe următoarele considerații teoretice:

a) pentru un set de valori ce respectă condiția (2.20')

$$\mathbf{Y} = (y_1, y_2, \dots, y_n); \quad \bar{y} = \sum_{i=1}^n y_i \quad (2.38)$$

ecuația (2.21) poate fi scrisă astfel:

$$F(Y) = \sum_{i=1}^n y_i c_i + \sum_{i=1}^n y_i \ln y_i - \sum_{i=1}^n y_i \ln \bar{y} \quad (2.39)$$

$$\text{Fie: } \Delta i = x_i - y_i ; \quad \bar{\Delta} = \bar{x} - \bar{y} \quad (2.40)$$

b) funcția $F(\mathbf{Y})$ se poate aproxima în jurul punctului \mathbf{Y} prin dezvoltarea în serie Taylor, reținând doar primii trei termeni:

$$Q(\mathbf{X}) = F(\mathbf{Y}) + \sum_{i=1}^n \frac{\partial F}{\partial x_i} \Big|_{\mathbf{X}=\mathbf{Y}} + \frac{1}{2!} \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^n \frac{\partial^2 F}{\partial x_i \partial x_k} \Big|_{\mathbf{X}=\mathbf{Y}} \cdot \Delta i \cdot \Delta k \quad (2.41)$$

c) înlocuind derivatele parțiale, menționate anterior, în ecuația (2.41) se obține:

$$Q(\mathbf{X}) = F(\mathbf{Y}) + \sum_{i=1}^n (c_i + \ln y_i - \ln \bar{y}) \cdot \Delta i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n y_i \cdot \left(\frac{\Delta i}{y_i} - \frac{\bar{\Delta}}{\bar{y}} \right)^2 \quad (2.42)$$

d) deoarece derivatele parțiale sînt nenegative rezultă că atât $F(\mathbf{Y})$ cît și $Q(\mathbf{X})$ sînt convexe și prin urmare există un minim. Pentru a găsi următoarea aproximare a soluției căutate, extremul $\min Q(\mathbf{X})$ se caută respectînd restricțiile de bilanț de materiale și de existență a substanțelor.

e) în acest scop se apelează la tehnica multiplicatorilor Lagrange, utilizată în general pentru aflarea extremului unei funcții de mai multe variabile între care există unele relații suplimentare, de exemplu de tipul ecuației (2,20). Adică:

$$G(\mathbf{X}) = Q(\mathbf{X}) + \sum_{j=1}^m \pi_j \cdot \left(- \sum_{i=1}^n a_{ij} \cdot x_i + b_j \right) \quad (2.43)$$

unde π_j sînt multiplicatorii Lagrange. Minimul funcției $G(\mathbf{X})$ se află în punctul în care:

$$\frac{\partial G(\mathbf{X})}{\partial x_i} = 0 ; \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (2.44)$$

sau:

$$c_i + \ln \frac{y_i}{\bar{y}} + \frac{x_i}{y_i} - \frac{\bar{x}}{\bar{y}} - \sum_{j=1}^m \pi_j \cdot a_{ij} = 0 ; \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (2.45)$$

Ecuațiile (2.19'), (2.20') și (2.45) formează un sistem de $(1+m+n)$ ecuații cu $(n+m+1)$ necunoscute și anume $x_1, x_2, \dots, x_n, 1, 2, \dots, m, \bar{x}$. Determinarea multiplicatorilor se face astfel:

- pentru $y_i > 0$ ecuația (2.45) se poate rezolva în raport cu x ținînd cont de ecuația (2.17):

$$x_i = -g_i(\mathbf{Y}) + \frac{y_i}{\bar{y}} \bar{x} + \left(\sum_{j=1}^m \pi_j \cdot a_{ij} \right) \cdot y_i \quad (2.46)$$

- însumînd peste i se obține:

$$\sum_{j=1}^m \pi_j \cdot b_j = \sum_{i=1}^n g_i(\mathbf{Y}) \quad (2.47)$$

- înlocuind ecuația (2.46) în ecuația (2.20') rezultă:

$$\sum_{i=1}^n a_{ij} \cdot \left(\sum_{j=1}^m \bar{\pi}_j \cdot a_{ij} \right) y_i + b_j \cdot \left(\frac{\bar{X}}{\bar{Y}} - 1 \right) = \quad (2.49)$$

$$= \sum_{i=1}^n r_{ij} \cdot g_i(\mathbf{Y}) ; \quad j = 1, 2, \dots, m$$

Notînd: $u = \frac{\bar{X}}{\bar{Y}} - 1 ; r_{jk} = r_{kj} = \sum_{i=1}^n (a_{ij} \cdot a_{ik}) y_i$ (2.49a, b)

se obține sistemul de $m+1$ ecuații cu $m+1$ necunoscute $\bar{\pi}_1, \bar{\pi}_2, \dots, \bar{\pi}_m, u$:

$$\begin{aligned} r_{11}\bar{\pi}_1 + r_{12}\bar{\pi}_2 + \dots + r_{1m}\bar{\pi}_m + b_1 u &= \sum_{i=1}^n a_{i1} g_i(\mathbf{Y}) \\ \vdots & \\ r_{m1}\bar{\pi}_1 + r_{m2}\bar{\pi}_2 + \dots + r_{mm}\bar{\pi}_m + b_m u &= \sum_{i=1}^n a_{im} g_i(\mathbf{Y}) \\ b_1\bar{\pi}_1 + b_2\bar{\pi}_2 + \dots + b_m\bar{\pi}_m + 0 \cdot u &= \sum_{i=1}^n g_i(\mathbf{Y}) \end{aligned} \quad (2.50)$$

Eliminarea eventualelor valori negative x_i la care s-ar putea ajunge înseamnă existența derivatei parțiale $\frac{\partial F(\mathbf{X})}{\partial \lambda}$, iar asigurarea că nu s-a depășit minimumul înseamnă o valoare negativă a acestei derivate.

În metoda cunoscută [16] acest lucru se realizează prin intermediul derivatei parțiale:

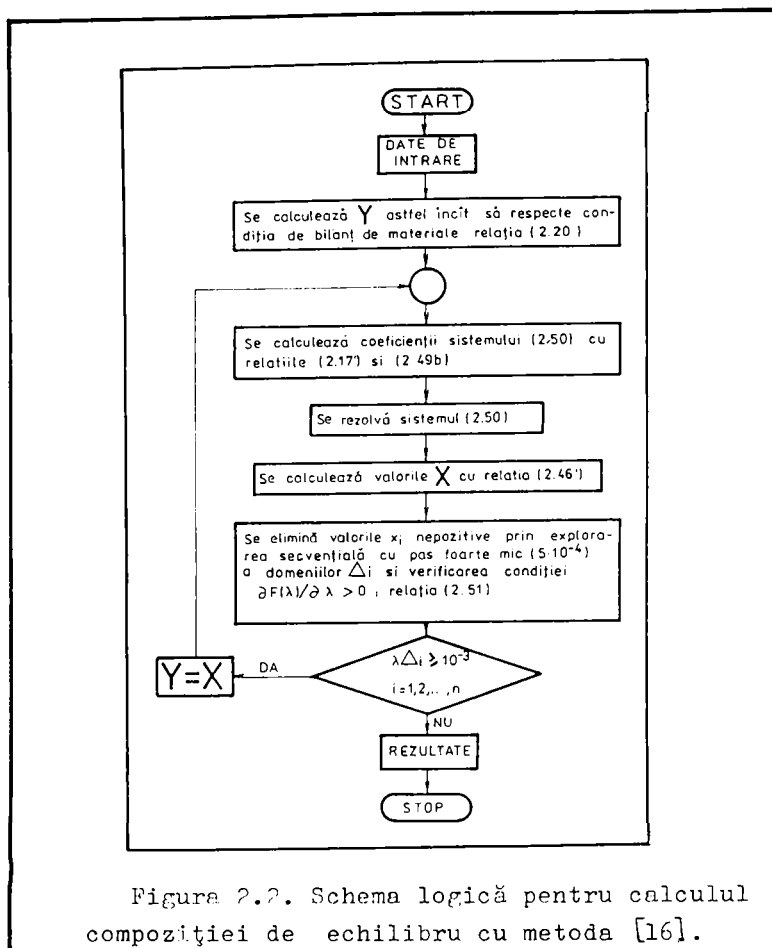
$$\frac{\partial F(\lambda)}{\partial \lambda} = \sum_{i=1}^n \Delta_i \cdot \left(c_i + \ln \frac{y_i + \lambda \Delta_i}{\bar{Y} + \lambda \Delta} \right) \quad (2.51)$$

rezultată din relația (2.39) prin înlocuirea

$$x_i = y_i + \lambda \Delta_i$$

Δ_i fiind direcția preferată de avansare de la y_i spre x_i , iar $\lambda \Delta_i$ fracțiunea care va fi reținută astfel încât să nu apară valori x_i negative. Pentru determinarea valorilor λ în [16] s-a utilizat o metodă secvențială cu pas foarte mic ($5 \cdot 10^{-4}$), care consumă mult timp de calcul și limitează la 10^{-3} precizia soluției.

În figura 2.2 se prezintă schema logică pentru metoda descrisă mai sus [16]. Această metodă impune ca estimarea inițială a compoziției de echilibru, relația (2.38), să verifice restricția de bilanț de materiale (2.20'). Deși în principiu acest lucru este întotdeauna posibil, în practică apar dificultăți generate de repetarea unor calcule preliminare laborioase, cu multe cifre semnificative. Erorile estimării inițiale, chiar la ultima cifră, se acumulează în timpul calculelor ulterioare deoarece metoda nu are o verificare în acest sens; se poate ajunge astfel la rezultate care nu mai au semnificație fizică.



Pornind de la aceste constatări s-au introdus următoarele modificări:

1) Plecînd de la un vector $\mathbf{Y} = (y_1, y_2, \dots, y_n)$ care nu satisface relația (2.20') se definesc noi valori:

$$b'_j = \sum_{i=1}^n a_{ij} \cdot y_i ; \quad j = 1, 2, \dots, m \quad (2.52)$$

care diferă de cele din datele de intrare:

$$|b'_j - b_j| < \epsilon \quad (2.53)$$

unde ϵ este eroarea admisibilă și se caută vectorul $\mathbf{X} = (x_1, x_2, \dots, x_n)$ care o verifică. Relația (2.46) introdusă în (2.52) conduce la:

$$\sum_{i=1}^n a_{ij} \cdot \sum_{j=1}^m \mu_j \cdot a_{ij} \cdot y_i + b'_j \cdot \frac{x_j}{y} = \sum_{i=1}^n a_{ij} \cdot \mu_j \cdot \mathbf{Y} + b_j \quad (2.54)$$

Utilizând notațiile:

$$u = \frac{\bar{x}}{\bar{y}} \quad (2.55)$$

$$r_{j,k} = r_{k,j} \sum_{i=1}^n (n_{i,j} \cdot n_{k,j}) y_i \quad (2.56)$$

se obține un sistem de $m+1$ ecuații, diferit de (2.50) și anume

$$\begin{aligned} r_{11}\bar{x}_1 + \dots + r_{1m}\bar{x}_m + b'_1 u &= \sum_{i=1}^n a_{i1} g_i(\mathbf{Y}) + b_1 \\ \vdots \\ r_{m1}\bar{x}_1 + \dots + r_{mm}\bar{x}_m + b'_m u &= \sum_{i=1}^n a_{im} g_i(\mathbf{Y}) + b_m \\ b'_1 \bar{x}_1 + \dots + b'_m \bar{x}_m + 0 u &= \sum_{i=1}^n g_i(\mathbf{Y}) \end{aligned} \quad (2.57)$$

În consecință se poate porni calculul cu orice vector \mathbf{Y} avînd componente pozitive, fără a mai respecta relația (2.20') de bilanț de materiale.

2) În vederea reducerii timpului de calcul s-a folosit pentru investigarea domeniului $[0,1]$ de valori pentru fracția de avansare λ din ecuația (2.51) o metodă mai rapidă bazată pe înjumătățirea intervalului.

Procedura de lucru, cu îmbunătățirile descrise mai sus sub punctele 1) și 2) este prezentată sub formă de schemă logică în figura 2.3.

În figura 2.4 se prezintă schema logică de ansamblu a unui program elaborat pe baza metodei de convergență ridicată și precizie sporită prezentată. Subrutinele din program realizează următoarele sarcini:

- DATE - extrage protocolul datelor de intrare în formă condensată;
- GAUJOR - rezolvă sistemul (2.57) prin metoda Gauss - Jordan;
- SOLUTI - calculează soluția îmbunătățită \mathbf{X} pe baza soluției precedente \mathbf{Y} folosind metoda înjumătățirii intervalului;
- DERIVA - verifică existența derivatei funcției de energie liberă în calculul soluției îmbunătățite; dacă există îi calculează valoarea;
- FINAL - extrage sub formă extinsă caracteristicile compoziției de echilibru;

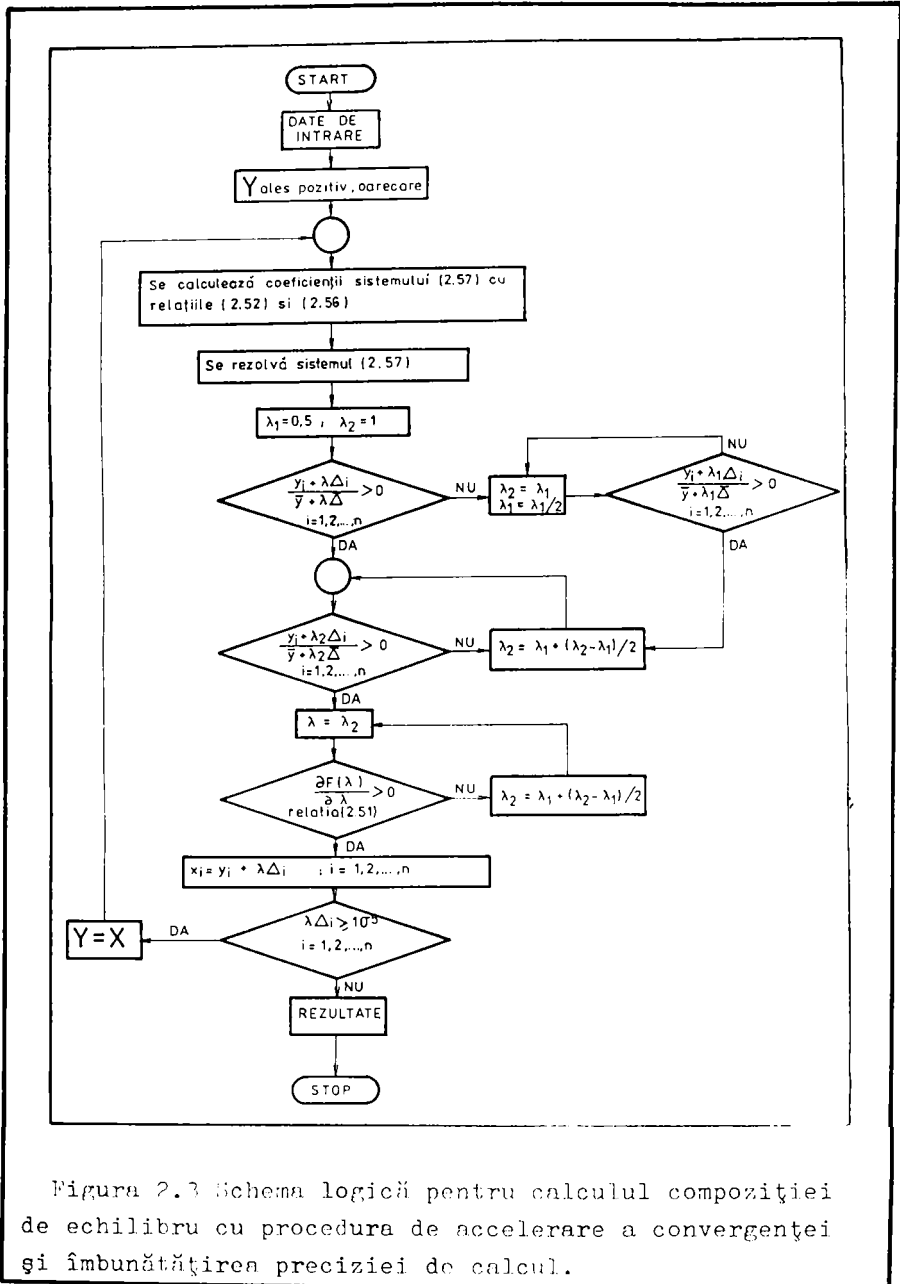


Figura 2.3 Schema logică pentru calculul compoziției de echilibru cu procedura de accelerare a convergenței și îmbunătățirea preciziei de calcul.

REZ - recalculează compoziția de echilibru în alte moduri de exprimare (masă, presiuni parțiale, fracții molare);

TABEL - extrage tabelele conținând rezultatele calculului.

Programul acceptă la o rulare maximum: 10 presiuni de lucru, 10

compoziții de alimentare și 10 temperaturi de lucru pentru amestecuri de reacție care includ cel mult 15 substanțe chimice formate din maximum cinci elemente chimice. Aceste caracteristici au fost considerate ca acoperitoare pentru majoritatea cazurilor ce se pot întâlni curent în practică

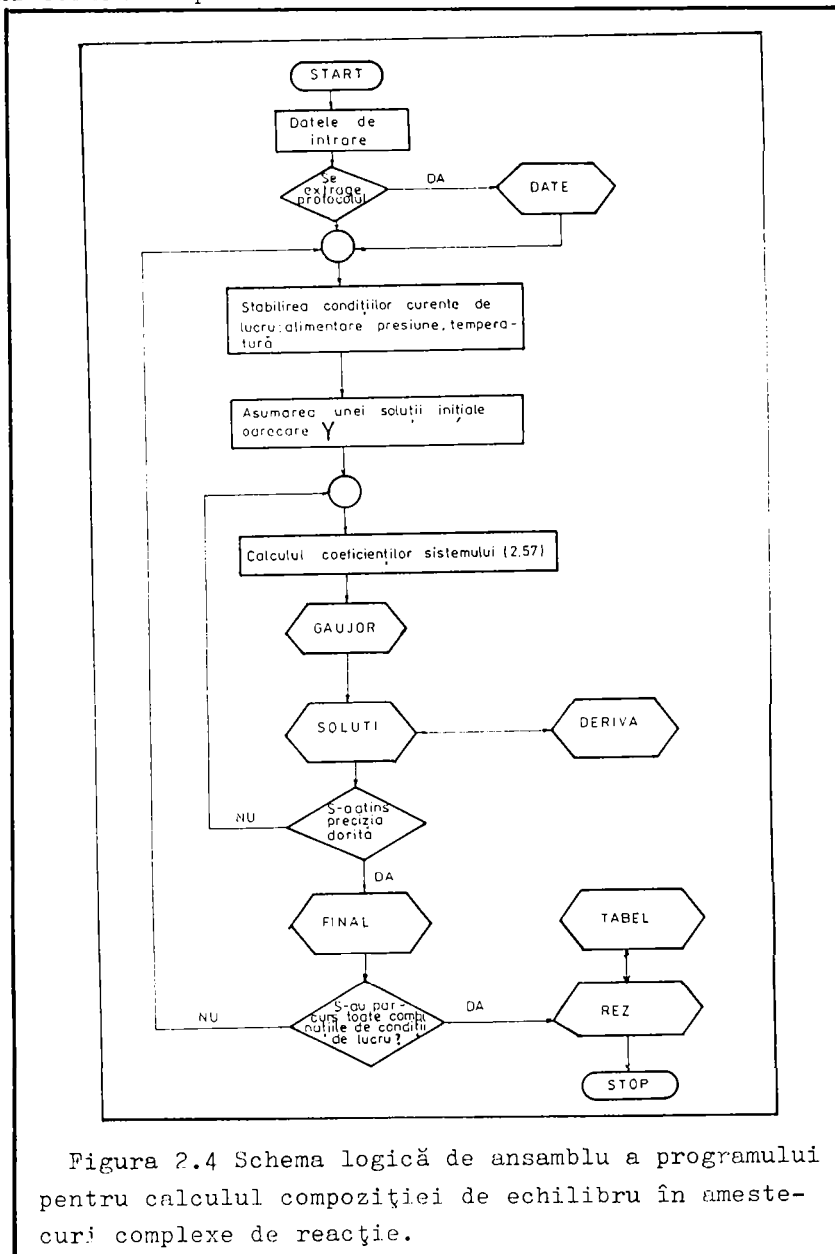


Figura 2.4 Schema logică de ansamblu a programului pentru calculul compoziției de echilibru în amestecuri complexe de reacție.

În aplicația 1 se prezintă calculul compoziției de echilibru pentru un proces chimic ce se poate desfășura într-un RCF și anume

obținerea izoprenului din *i*-pentan.

2.2.3. Viteza reacțiilor chimice.

Viteza reacțiilor constituie un element hotărâtor în desfășurarea unui proces chimic.

Abordarea termodinamică se referă, așa cum s-a arătat, la reacțiile posibile între moleculele sau atomii prezenți în condițiile de temperatură și presiune ale procesului chimic, la stabilirea efectului termic și a compoziției de echilibru.

Abordarea cinetică se referă la vitezele de desfășurare a reacțiilor chimice sau la viteza cu care se atinge compoziția de echilibru.

Reportată la componentul *j* viteza unei reacții singulare se definește [12]:

- în sisteme omogene sau cvasiomogene:

$$v_{R,j} = \pm \frac{1}{V} \cdot \frac{dN_j}{dt} \quad (2.58)$$

- în sisteme eterogene, în cazul reacțiilor catalitice:

$$v_{R,j} = \pm \frac{1}{W} \cdot \frac{dN_j}{dt} \quad (2.59)$$

unde *W* este masa catalizatorului.

În cazul reacțiilor multiple se definește pentru fiecare dintre acestea viteza de reacție echivalentă:

$$v_{R,i} = \frac{1}{\nu_{ij}} \cdot \frac{1}{V} \cdot \frac{d(\Delta N_j)_i}{dt} = \frac{1}{V} \cdot \frac{d\xi_i}{dt} \quad (2.60)$$

și rezultă pentru fiecare component, atât în sisteme omogene cât și eterogene:

$$v_{R,j} = \sum_{i=1}^n \nu_{ij} v_{R,i} ; \quad j = 1, 2, \dots, s \quad (2.61)$$

Viteza de reacție este o funcție de starea sistemului în care are loc reacția chimică, stare caracterizată prin concentrații, temperaturi, presiuni. Deși abordările teoretice privind expresia vitezei de reacție au făcut progrese importante totuși, funcția vitezei de reacție se deduce aproape numai pe baza determinărilor experimentale.

Pentru cazurile practice influența presiunii se poate exprima în funcție de temperatură și concentrație, astfel încât numai aceste variabile apar în expresia vitezei de reacție (pentru sisteme omogene) [8]:

$$v_R = f_1(T) \cdot f_2(c) \quad (2.62)$$

Dependența de temperatură este de regulă acceptată ca în legea lui Arrhenius:

$$r_1(T) = k_0 \cdot \exp(-E/RT) \quad (2.63)$$

unde k_0 este constanta specifică de viteză sau factorul preexponențial, E este energia de activare a reacției, iar R este constanta universală a gazelor. Dependența de concentrație este acceptată de regulă ca o lege de puteri:

$$f_2(c) = c_1^{\alpha_1} \cdot c_2^{\alpha_2} \dots c_s^{\alpha_s} \quad (2.64)$$

în care $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_s$ sînt ordine parțiale de reacție, iar

$$\sum_{j=1}^s \alpha_j = n$$

reprezintă ordinul global de reacție.

Înlocuind ecuațiile (2.63) și (2.64) în ecuația (2.62) se obține forma generală a expresiei vitezei de reacție:

$$v_R = k_0 \cdot \exp(-E/RT) \cdot \prod_{j=1}^s c_j^{\alpha_j} \quad (2.65)$$

Pentru reacții reversibile trebuie verificată consistența expresiei de viteză a reacției cu condițiile termodinamice la echilibru. De exemplu, pentru reacția reversibilă:



la echilibru vitezele reacțiilor directă și inversă sînt egale:

$$v_{Rd} = v_{Ri} \quad (2.67)$$

sau

$$k \cdot c_A^\alpha \cdot c_B^\beta = k' \cdot c_R^r \cdot c_P^p \quad (2.68)$$

Deci:

$$\frac{c_R^r \cdot c_P^p}{c_A^\alpha \cdot c_B^\beta} = \frac{k}{k'} = f(T) \quad (2.69)$$

Dar, la echilibru între concentrațiile componentilor există raportul definit de constanta de echilibru:

$$K_c = \frac{c_R^r \cdot c_P^p}{c_A^\alpha \cdot c_B^\beta} = f_1(T) \quad (2.70)$$

Pentru ca expresia vitezei de reacție să fie consistentă termodinamic este necesar ca:

$$\frac{p}{r} = \frac{p}{p} = \frac{\alpha}{a} = \frac{\beta}{b} = \text{constant} \quad (2.71)$$

În [8] se prezintă proprietățile funcției viteze de reacție

ților de transfer fiind ferme și constante în toată masa fluidului. În al doilea caz cîmpul local de viteze prezintă variații stocastice pe perioade scurte și se utilizează coeficienți efectivi de transport obținuți, de regulă, ca valori mediate în timp, ținînd cont de regimul de curgere.

Pentru exemplificare se prezintă comparativ în tabelul 2.2 ecuațiile bilanțurilor de masă, caloric și de impuls în anumite ipoteze simplificatoare (unele proprietăți fizice constante)

Tabelul 2.2. Ecuații de bilanț pentru elementul infinitesimal de fluid

Bilanțul	Pentru curgerea laminară	Pentru curgerea turbulentă
de masă (molar pentru specia A)	$\frac{\partial c_A}{\partial t} + \sum_i u_i \frac{\partial c_A}{\partial i} = \sum_i \left(\frac{\partial}{\partial i} \rho D_{AB} \frac{\partial c_A}{\partial i} \right) - v_{RA} \quad (2.72)$ $i = x, y, z$	$\frac{\partial c_A}{\partial t} + \sum_i u_i \frac{\partial c_A}{\partial i} = \sum_i \frac{\partial}{\partial i} \left[\rho D_i \frac{\partial}{\partial i} \left(\frac{c_A}{\rho} \right) \right] - v_{RA} \quad (2.73)$ $i = x, y, z$
caloric ($\rho, c_p = \text{ct}$)	$\frac{\partial T}{\partial t} + \sum_i u_i \frac{\partial T}{\partial i} = \frac{\lambda}{\rho c_p} \sum_i \frac{\partial^2 T}{\partial i^2} + \frac{\Delta H_{RA}}{\rho c_p} v_{RA} \quad (2.74)$ $i = x, y, z; \quad \lambda = \text{ct}$	$\left(\frac{\partial T}{\partial t} + \sum_i u_i \frac{\partial T}{\partial i} \right) \rho c_p = \sum_i \left(\frac{\partial}{\partial i} \lambda_{\text{ef},i} \frac{\partial T}{\partial i} \right) + (-\Delta H_{RA}) v_{RA} \quad (2.75)$ $i = x, y, z$
impulsului ($\rho, \eta = \text{ct}$)	$\frac{\partial u_j}{\partial t} + \sum_i u_i \frac{\partial u_j}{\partial i} = \eta \left(\sum_i \frac{\partial^2 u_j}{\partial i^2} \right) - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial j} + g_j \quad (2.76)$ $j = x, y, z; \quad i = x, y, z$	$\frac{\partial u_j}{\partial t} = J - \frac{\partial p}{\partial j} + \eta \nabla^2 u_j + \sum_i \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial i} \quad (2.77)$ $j = x, y, z; \quad J = X, Y, Z; \quad i = x, y, z$

pentru un sistem în care are loc reacția $A \rightarrow B$, în cele două situații prezentate mai sus [2,8].

2.4. Modele ale granulei de catalizator.

Aspectul cel mai important în cazul RCFP este, la acest nivel de examinare, stabilirea vitezei procesului catalitic și a modului în care este determinat sau controlat acesta: de un fenomen chimic sau de un fenomen fizic.

Fenomenele elementare care determină viteza procesului catalitic eterogen sînt atît de natură chimică (chemosorbție, reacție de suprafață) cît și de natură fizică (difuzie, absorbție, desorbție) [8]. În figura 2.6 se prezintă schematic succesiunea etapelor unui proces catalitic eterogen. Viteza procesului catalitic depinde atît de vitezele fenomenelor elementare implicate în cele unsprezece etape cît și de modul de combinare a acestora [12]. Reacția catalitică propriu-zisă se referă la etapele (d), (e), (f).

În literatură se citează două posibilități de formulare a ecuațiilor cinetice pentru procesul catalitic [8,12]:

- sub forma unei serii de puteri, la fel ca în cazul reacțiilor

omogene:

$$v_p = k \prod_{j=1}^n c_j^{\alpha_j} \quad (2.78)$$

unde componentele j sînt reactanții. Ecuțiile de viteză de acest tip sînt caracteristice proceselor controlate cinetic. Baza fizică a acestui tip de ecuații ale vitezei procesului catalitic o constituie izoterma Freundlich [17];

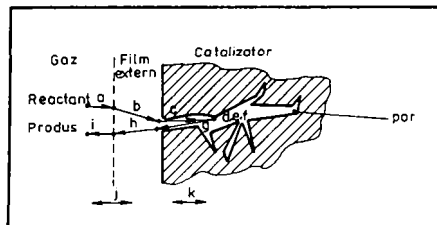


Figura 2.6. Fenomenele elementare ale procesului catalitic gaz - solid: a) transportul convectiv al reactantului în zona convectivă; b) difuziunea reactantului prin filmul de gaz spre particula de catalizator; c) difuziunea reactantului prin pori; d) adsorbția reactantului pe centrul activ; e) reacția de suprafață; f) desorbția produsului; g) difuziunea produsului prin pori; h) difuziunea produsului prin filmul de gaz spre faza gazoasă; i) transportul convectiv al produsului în zona convectivă; j) transferul de căldură extern; k) transferul de căldură intern.

- sub forma denumită LHHW:

$$v_p = \frac{(\text{termen cinetic})(\text{forța de abatere de la echilibru sau de acționare})}{(\text{termen de adsorbție})^n} \quad (2.79)$$

n fiind numărul de centri activi implicați în reacția de suprafață din etapa (e). Această formă a ecuațiilor de viteză se bazează pe luarea în considerare a fenomenelor elementare ale procesului catalitic. Ea este rezultatul reunirii a două categorii de modele ale fenomenelor de suprafață:

- modelul Langmuir-Hinshelwood propus în anul 1940 [18];
- dezvoltarea acestuia, propusă de Hougen și Watson în anul 1947 [19].

Intr-o reacție catalitică pot fi implicați unul sau doi centri activi. În figura 2.7 se prezintă schematic etapele de suprafață pentru aceste posibilități în cazul reacției reversibile:



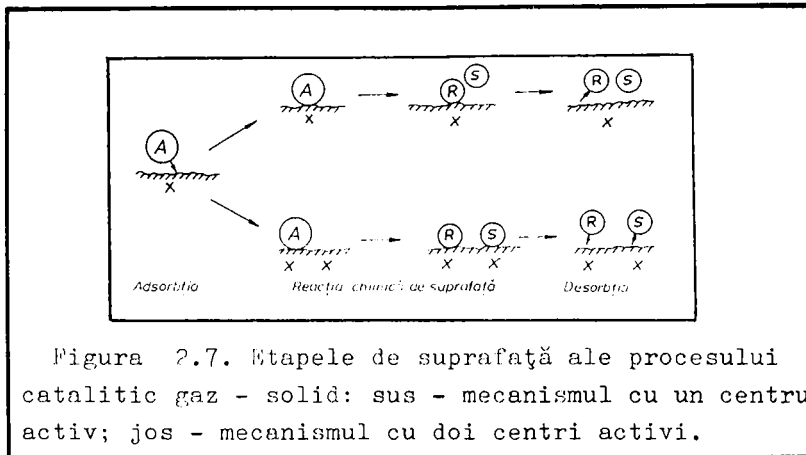
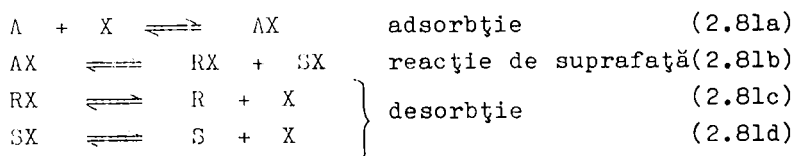


Figura 2.7. Etapele de suprafață ale procesului catalitic gaz - solid: sus - mecanismul cu un centru activ; jos - mecanismul cu doi centri activi.

Presupunând că reacția are loc prin mecanismul cu doi centri activi procesul se desfășoară astfel:



Considerând reacția de suprafață ca etapă determinantă de viteză și elementară în ambele sensuri, viteza procesului este:

$$v_P = k \cdot c_{AX} - k' \cdot c_{RX} \cdot c_{SX} \quad (2.82)$$

iar adsorbția și desorbția se desfășoară la echilibru, având constantele de echilibru:

$$K_A = \frac{c_{AX}}{c_A \cdot c_X}; \quad K_R = \frac{c_{RX}}{c_R \cdot c_X}; \quad K_S = \frac{c_{SX}}{c_S \cdot c_X} \quad (2.83a, b, c)$$

Inlocuind concentrațiile speciilor adsorbite în ecuația (2.82) se obține:

$$v_P = k \cdot K_A \cdot \left(c_A - \frac{K_R \cdot K_S}{K \cdot K_A} \cdot c_R \cdot c_S \right) \cdot c_X^2 \quad (2.84)$$

unde $K = k/k'$ este constanta de echilibru a reacției de suprafață. Bilanțul centrilor activi conduce la relația:

$$c_{X_0} = c_X + c_{AX} + c_{RX} + c_{SX} \quad (2.85)$$

c_{X_0} fiind concentrația centrilor activi liberi. Utilizând relațiile (2.83a, b, c) rezultă:

$$c_X = c_{X_0} \frac{1}{1 + K_A \cdot c_A + K_R \cdot c_R + K_S \cdot c_S} \quad (2.86)$$

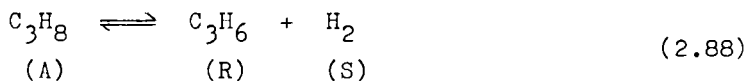
Inlocuind în ecuația (2.84) se obține:

$$v_P = k \cdot K_A \cdot c_{X_0}^2 \frac{c_A - c_R \cdot c_S / K_0}{(1 + K_A \cdot c_A + K_R \cdot c_R + K_S \cdot c_S)} \quad (2.87)$$

unde

$$K_o = \frac{K \cdot K_A}{K_R \cdot K_S}$$

Un exemplu de reacție care se desfășoară conform celor prezentate este dehidrogenarea propanului pe un catalizator de $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$:



pentru care viteza citată în literatură [6] este:

$$v_P = k \cdot \frac{p_A - p_R \cdot p_S / K}{(1 + K_A \cdot p_A + K_R \cdot p_R + K_S \cdot p_S)^2} \quad (2.89)$$

În cazul reacțiilor complexe ale unor gaze catalizate de solide, la stabilirea expresiilor vitezei de reacție, proprietățile catalizatorului limitează mai puternic spațiul compozițiilor posibile decât constrîngerile termodinamice referitoare la minimizarea entalpiei libere la echilibru.

Recent a început dezvoltarea unei metode de modelare a restricțiilor termodinamice și cinetice în cazul reacțiilor catalitice complexe avînd aplicații și în domeniul evaluării și dezvoltării catalizatorilor [20].

Intr-o granulă de catalizator cea mai mare parte a suprafeței catalitice se află în interiorul granulei, fiind constituită de pereții porilor. Datorită consumului de reactant în reacție, suprafața internă a catalizatorului este cu atît mai puțin accesibilă reactantului cu cît este situată mai spre centrul granulei.

Pentru a se lua în considerare acest fenomen se utilizează un factor de eficacitate, ^{experimental} cã rapoartă între viteza efectivă a procesului și cea care s-ar obține dacă pe întreaga suprafață a catalizatorului ar fi accesibilă concentrația reactantului existentă la suprafața externă a granulei:

$$\eta = \frac{v_P}{v_{Ps}} \quad (2.90)$$

Expresiile care permit evaluarea factorului de eficacitate se obțin luînd în considerare etapele fizice ale procesului catalitic: difuziunea internă și difuziunea externă în condiții izoterme sau neizoterme.

Prin analiza detaliată a situațiilor posibile privind importanța preponderentă a fiecăruia dintre fenomenele elementare implicate în procesul catalitic gaz - solid s-a ajuns la concluzia, [6,8,12,20-29], cã factorul de eficacitate global neizoterm are

formula generală:

$$\eta_G = f(\varphi, \gamma, \beta, Bi_m, Bi_t) \quad (2.91)$$

în care, pentru o reacție ireversibilă de ordinul 1, de exemplu:

$$\varphi = L \cdot \sqrt{\frac{k_{ov} \cdot \exp(-\gamma)}{D_{ef}}} \quad \text{este modulul lui Thiele} \quad (2.92a)$$

$$\gamma = E/(R \cdot T_s) \quad (2.92b)$$

$$\beta = \frac{(-\Delta H_{RA}) \cdot D_{ef} \cdot c_{AS}}{\lambda_{ef} \cdot T_s} \quad (2.92c)$$

$$Bi_m = L \cdot k_G / D_{ef} \quad \text{este criteriul Biot pentru} \quad (2.92d)$$

transferul de masă

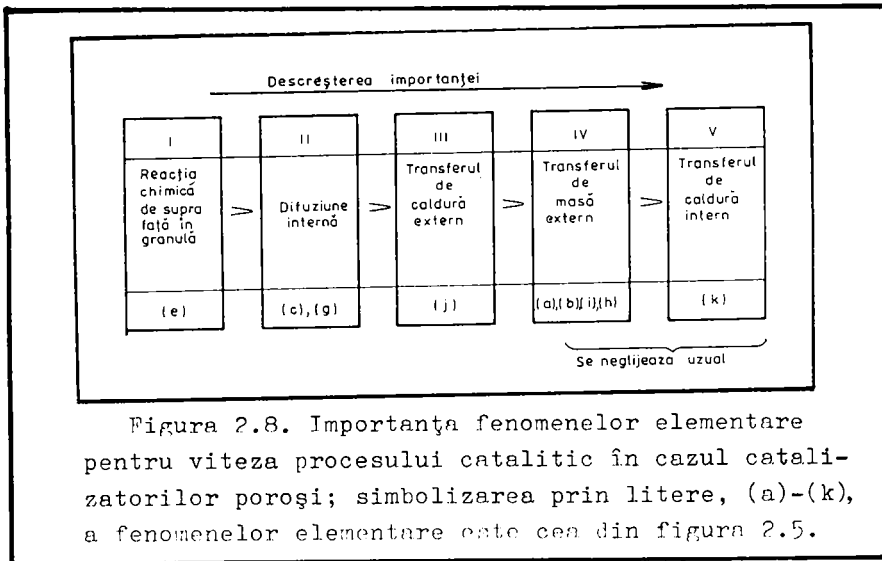
$$Bi_t = L \cdot \alpha / \lambda_{ef} \quad \text{este criteriul Biot pentru} \quad (2.92e)$$

transferul de căldură

L este dimensiunea caracteristică a granulei de catalizator calculată ca raport între volumul granulei și suprafața exterioară a acesteia;

T_s este temperatura suprafeței granulei de catalizator.

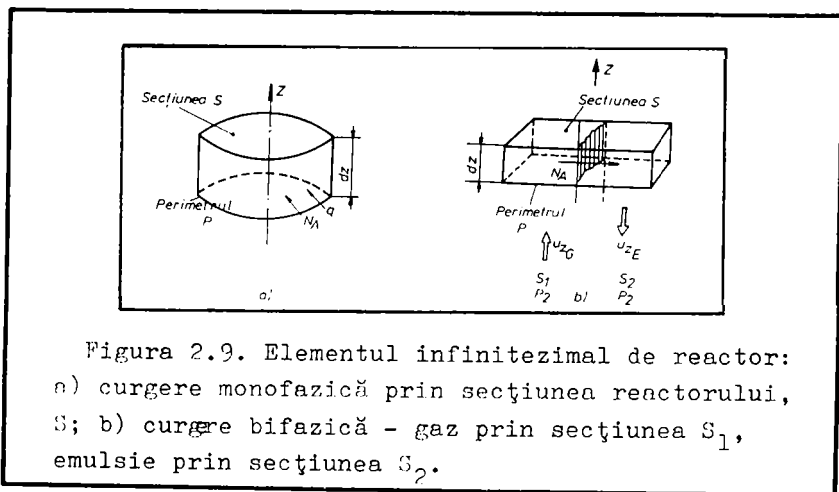
Pe baza rezultatelor din literatură în [8] se arată ordinea descrescîndă a importanței fenomenelor elementare care determină viteza procesului catalitic pentru catalizatori poroși, reprezentată în figura 2.8. De asemenea se prezintă concluziile de apli-



abilitate practică pe baza informațiilor privind determinarea factorului de eficiență pentru procese catalitice în diferite situații.

2.5. Modele ale elementului de reactor.

Modelele de acest nivel se referă la situațiile în care deplasarea fluidului are loc în mod predominant într-o direcție și ca urmare, gradientii de proprietate au o valoare maximă pe respectiva coordonată de curgere, fiind posibilă neglijarea lor pe celelalte coordonate. Ecuațiile de bilanț elaborate pentru elementul infinitesimal de fluid, (2.72) - (2.77), se pot scrie în aceste condiții într-o formă simplificată: pentru un element infinitesimal pe o singură direcție și finit pe celelalte direcții. Altfel spus, este vorba de un element (infinitesimal) de reactor rezultat prin translația pe o direcție a unei secțiuni S de un perimetru P , așa cum se arată în figura 2.9.



În locul variabilelor punctuale folosite în secțiunea 2.3 se pot utiliza (datorită neglijării gradientilor de proprietate pe două direcții) valori mediate pe secțiunea normală pe direcția de curgere, definite astfel [8]:

$$\bar{c}_A = \frac{1}{S} \int_S c_A \cdot dS ; \quad \bar{T} = \frac{1}{S} \int_S T \cdot dS \quad (2.93a, b)$$

De exemplu, pentru un reactor cu secțiune circulară sau pentru o bulă de gaz, de rază R :

$$\bar{c}_A(Z) = \frac{1}{\pi R^2} \int_0^R c_A(Z, R) \cdot 2\pi r \cdot dr \quad (2.94)$$

Pentru a obține ecuațiile de bilanț la această scară se pornește de la cele pentru elementul infinitesimal de fluid din tabelul 2.2, reținându-se numai termenii dependenți de coordonata direcției predominante de deplasare. Simplificările uzuale în

scrierea ecuațiilor de bilanț la nivelul elementului de reactor se referă la:

- neglijarea fluxului de căldură datorat lucrului mecanic;
- " " " " ce însoțește transferul de masă;
- " energiei calorice datorate expansiunii fluidului;
- ecuația de conservare a momentului se neglijază; se presupune o viteză constantă a fluidului, care poate fi, de exemplu o medie statistică.

În tabelul 2.3 se prezintă spre exemplificare ecuații de bilanț pentru elementul de reactor sau de fază, obținute în ipotezele simplificatoare enumerate mai sus [8].

Tabelul 2.3 Ecuații de bilanț pentru elementul de reactor sau de fază

Bilanțul	Pentru regim dinamic	Pentru regim staționar
de masă (molar pentru specia A)	$\frac{\partial c_A}{\partial t} \cdot \frac{\partial u_z c_A}{\partial z} = D_z \frac{\partial^2 c_A}{\partial z^2} - v_{RA} \cdot N_A \frac{\rho}{S}$ (2.95)	$u \frac{dc_A}{dz} = v_{RA} \cdot N_A \frac{\rho}{S}$ (2.96)
caloric ($\rho \cdot c_p = \text{constant}$)	$\rho c_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} \cdot \frac{\partial u_z T}{\partial z} \right) = \lambda_{ef,z} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + (-\Delta H_{RA}) v_{RA} \cdot \frac{\rho}{S}$ (2.97)	$\rho c_p \frac{udT}{dz} = \lambda_{ef,z} \frac{dT^2}{dz^2} + (-\Delta H_{RA}) v_{RA} \cdot \frac{\rho}{S}$ (2.98)

În ecuațiile (2.97) și (2.98) termenul de conducție poate fi neglijat.

Pentru RCSF ecuații de forma celor prezentate în tabelul 2.3 se pot folosi pentru faza de gaz sub formă de bule; în acest caz, în ecuațiile de bilanț nu mai apar termenii ce includ viteza de reacție, deoarece bulele de gaz sînt considerate ca lipsite de catalizator. Dacă elutrierea este importantă se pot folosi astfel de ecuații de bilanț și pentru zona de liniștire a RCSF; în acest caz se păstrează și termenii ce includ viteza de reacție. Astfel de situații apar atunci cînd catalizatorul are densitatea aparentă scăzută și reactorul operează la viteze ale gazului, u_{sg} , apropiate de sau mai mari decît viteza maximă de fluidizare, u_{tf} , a particulelor mici de catalizator.

2.6. Modele ale stratului fluidizat.

În elaborarea modelelor stratului fluidizat se acordă o importanță deosebită circulației gazului și particulelor solide.

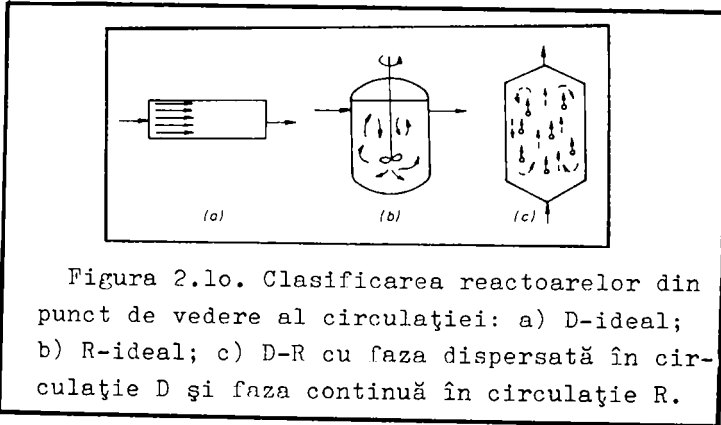
În general, din punct de vedere al circulației, reactoarele chimice se pot clasifica [6.7] în:

- reactoare cu deplasare: D-ideal în care profilul de viteze este plan în secțiunea transversală a reactorului sau D-real în care profilul de viteze nu este riguros plan;

- reactoare cu recirculare: R-ideal care se caracterizează prin valori unice ale parametrilor (concentrații, temperaturi) în spațiul reactorului datorită recirculației infinite sau R-real în care nu sînt atinse în mod riguros valori unice în spațiul reactorului;

- reactoare cu circulație mixtă D-R; în cazul sistemelor eterogene fiecare dintre faze poate avea circulații diferite D sau R, circulația fiecăreia fiind considerată ideală sau reală.

În figura 2.10 se prezintă schematic cele trei posibilități enumerate [7].



RCSF constituie un caz tipic de reactor cu circulație mixtă D-R. Observația că la viteze ale gazului ce depășesc viteza minimă de fluidizare, u_{mf} , bulele trec prin stratul fluidizat la fel cum se ridică bulele de gaz printr-un lichid a condus la numeroase modele de "strat cu barbotare"-(bubbling bed)- pentru descrierea circulației gazului în stratul fluidizat. Astfel de modele au apărut începînd din anul 1955. Modelele descrise în literatură în această perioadă de peste 30 ani pot fi clasificate în două mari categorii, după numărul fazelor considerate a fi prezente în spațiul de reacție (stratul fluidizat):

- modele cu două faze, denumite în continuare modele bifazice;
- " " " " " " " " trifazice.

În cazul modelelor bifazice se consideră că debitul de gaz se divide în două faze separate: o fază constă din gazul care se ridică sub formă de bule - faza diluată (în raport cu concentrația particulelor solide); cea de a doua fază, compusă din restul stratului, incluzînd toate particulele solide (sau cea mai mare parte

a acestora) - faza densă sau faza emulsionată [30,31] .

În cazul modelelor trifazice se consideră că debitul de gaz se divide în trei faze separate; pe lângă cele două faze caracteristice modelelor bifazice apare o a treia fază alcătuită din norul ce înconjoară bula de gaz și urma sau "dîră" acesteia, denumită pe scurt fază nor-urnă sau fază nor-dîră (cloud-wake); această fază are o concentrație de particule solide intermediară între între cele ale fazelor diluată și emulsionată [1] .

În figura 2.11 se prezintă schematic principalele caracteristici fizice ale modelelor bifazic și respectiv trifazic.

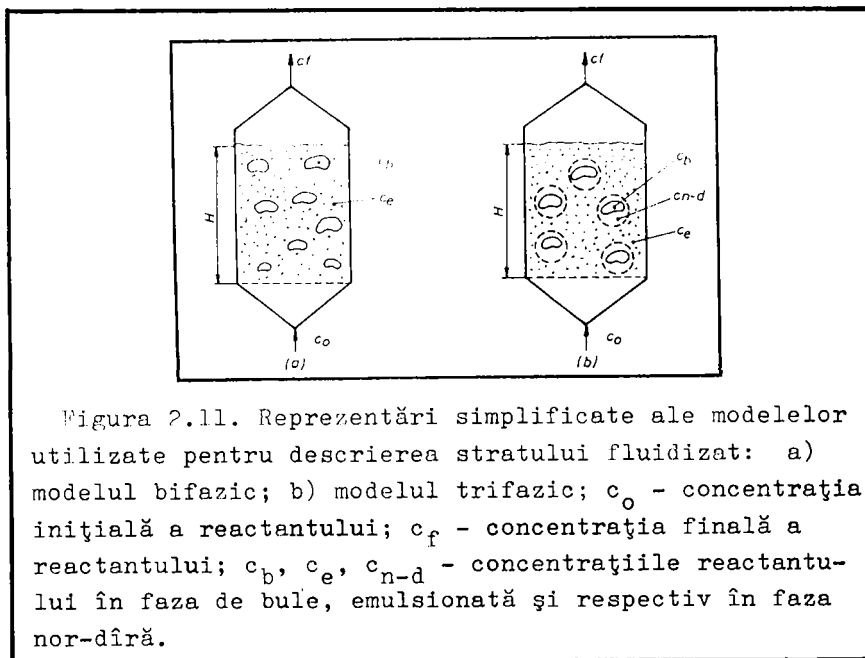


Figura 2.11. Reprezentări simplificale ale modelelor utilizate pentru descrierea stratului fluidizat: a) modelul bifazic; b) modelul trifazic; c_o - concentrația inițială a reactantului; c_f - concentrația finală a reactantului; c_b , c_e , c_{n-d} - concentrațiile reactantului în faza de bule, emulsionată și respectiv în faza nor-dîră.

Pentru descrierea stratului fluidizat cele două clase de modele utilizează, evident, un număr diferit de parametri. Pentru descrierea comportării staționare a stratului fluidizat care are volumul V și conține masa m de particule solide, fluidizate de debitul v de gaz, sînt necesari minimum șase parametri independenți în cazul modelelor bifazice și respectiv minimum nouă parametri independenți în cazul modelelor trifazice, în ipoteza izotermicității stratului fluidizat. Este de menționat că în variantele de modele descrise în literatură, acești parametri pot fi redați în mod diferit; de exemplu, se preferă a se reda conținutul de solide al unei faze sub forma unui raport volumetric (volumul solidelor/volumul fazei).

În figura 2.12 se prezintă parametrii modelelor din cele două clase.

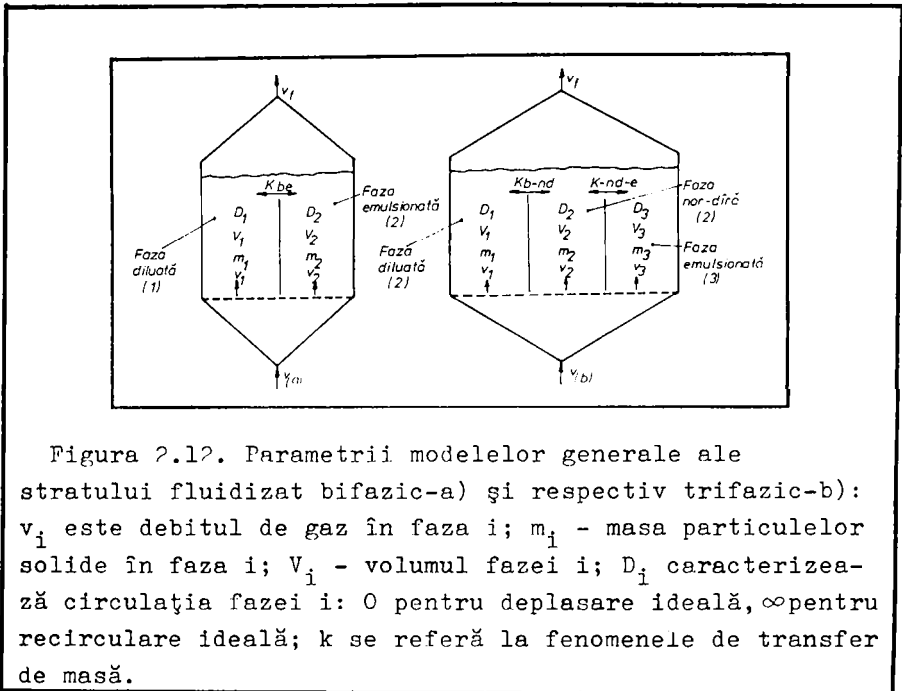


Figura 2.12. Parametrii modelelor generale ale stratului fluidizat bifazic-a) și respectiv trifazic-b): v_i este debitul de gaz în faza i ; m_i - masa particulelor solide în faza i ; V_i - volumul fazei i ; D_i caracterizează circulația fazei i : 0 pentru deplasare ideală, ∞ pentru recirculare ideală; k se referă la fenomenele de transfer de masă.

Utilizarea unui număr mare de parametri într-un model matematic ridică două dificultăți majore:

- prima, de principiu, se referă la faptul că evaluarea parametrilor pornind de la interpretarea datelor experimentale este dificilă și presupune adesea ipoteze simplificatoare ce vin să facă superfluă complexitatea modelului;

- a doua se referă la efortul de calcul; aceste se amplifică exponențial cu numărul de parametri considerați, ajungând pînă la a face prohibitivă utilizarea modelelor complexe în aplicații ce se caracterizează prin resurse limitate de timp de calcul sau de capacitate de calcul (de exemplu în cazul simulărilor în timp real).

Ca urmare, în elaborarea diferitelor variante de modele ale stratului fluidizat s-a căutat să se reducă numărul de parametri independenți, păstrîndu-se asemănarea cu sistemul real prin introducerea unor ipoteze simplificatoare. Cele mai frecvent folosite ipoteze simplificatoare sînt:

- în fiecare fază se consideră circulație ideală D sau R ; se admite uzual că faza diluată are o circulație D -ideal, iar faza emulsionată are o circulație R -ideal;
- în faza diluată nu există particule solide;
- faza emulsionată are caracteristicile date de condițiile

de fluidizare incipientă;

- volumul fazei nor-dîră este o fracțiune constantă din volumul bulei.

Prin examinarea unui mare număr de modele ale stratului fluidizat [30-54] s-a ajuns, în cadrul acestei lucrări, la următoarele concluzii:

① S-au propus numeroase modele bifazice pentru a descrie comportarea stratului fluidizat (amestecarea fiecărei faze și fenomenele de transfer între cele două faze) [30-49]; Majoritatea acestor modele pot fi clasificate în trei categorii:

- modele apărute în perioada 1955-1970, avînd parametri constanți în strat și corelați cu comportarea bulelor, elaborate pentru configurații particulare de reactor și care nu pot fi extrapolate la alte sisteme;

- modele apărute în perioada 1965-1975, avînd coeficienții de transfer între faze constanți, dar corelați cu mărimea bulei, care este un parametru ajustabil;

- modele apărute după 1970, avînd coeficienții de transfer între faze corelați cu mărimea bulei, calculată în funcție de poziția ei axială.

Este evident că pentru modelele bifazice direcția de perfecționare a fost aceea de a se corela tot mai corect dimensiunile și comportarea fazei de bule cu parametrii globali ai stratului fluidizat.

Cea mai cunoscută variantă de model bifazic este aceea propusă de Davidson și Harrison [31] în anul 1963, reluată și perfecționată într-un mare număr de variante [48,49].

② Modelele trifazice au fost propuse începînd din anul 1968 și s-au utilizat într-o măsură mult mai mică [50-54]. Condiția principală de utilizare a acestui tip de modele, denumite frecvent modele Kunii-Levenspiel [50], este ca viteza gazului să fie cel puțin dublul vitezei minime de fluidizare ($u_{sg} \geq 2 \cdot u_{mf}$).

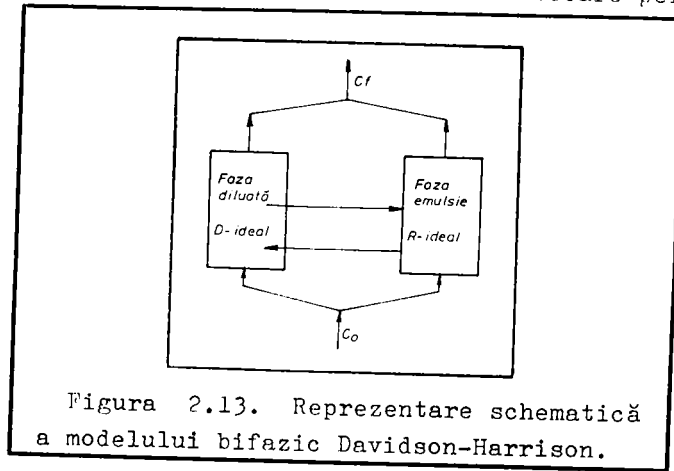
③ Deoarece nici o variantă de model nu a demonstrat o superioritate marcată față de celelalte într-un număr mare de aplicații, alegerea unui model pentru a descrie un caz particular este întrucîtva arbitrară.

④ În ultimii ani s-a accentuat tendința de a se folosi modele mai simple, bifazice, pentru descrierea comportării stratului fluidizat [9,55,56]. Aceasta deoarece un nivel de complexitate mai ridicat al modelului nu conduce la un grad mai mare de

generalitate în descrierea comportării stratului fluidizat, dar necesită un volum mai mare de calcule.

Avînd în vedere că studiile efectuate în ultimii ani s-au concentrat mai ales asupra comportării fazei diluate a stratului fluidizat, această lucrare se ocupă îndeosebi de faza emulsionată, examinîndu-se evoluția și proprietățile particulelor de catalizator.

S-a reținut, astfel, modelul bifazic Davidson-Harrison, prezentat schematic în figura 2.13. Acest model consideră faza diluată cu deplasare totală, iar faza emulsionată cu amestecare perfectă.



Modelul, ale cărui particularități și ecuații au fost prezentate în literatură [48,49], este inclus într-o reprezentare mai generală, a ansamblului RCSF, prezentată în secțiunea următoare.

2.7. Modele de ansamblu ale reactorului.

Stratul fluidizat este integrat în cadrul RCSF într-un ansamblu în cadrul căruia se desfășoară:

- fenomene chimice:
 - reacții omogene, în gazul din faza diluată, din cea emulsionată și din zona distribuitorului;
 - reacții eterogene, ale gazului catalizate de solide sau reacții gaz - solid;
- fenomene de transfer de masă, termic și de impuls.

În figura 2.14 se prezintă schema unui model general de ansamblu pentru reactoarele chimice cu strat fluidizat, elaborată pornindu-se de la unele informații din literatură [55].

Restringînd pentru RCSF acest model conceptual, s-a ajuns la concluzia că structura modelului pentru ansamblul reactorului ar

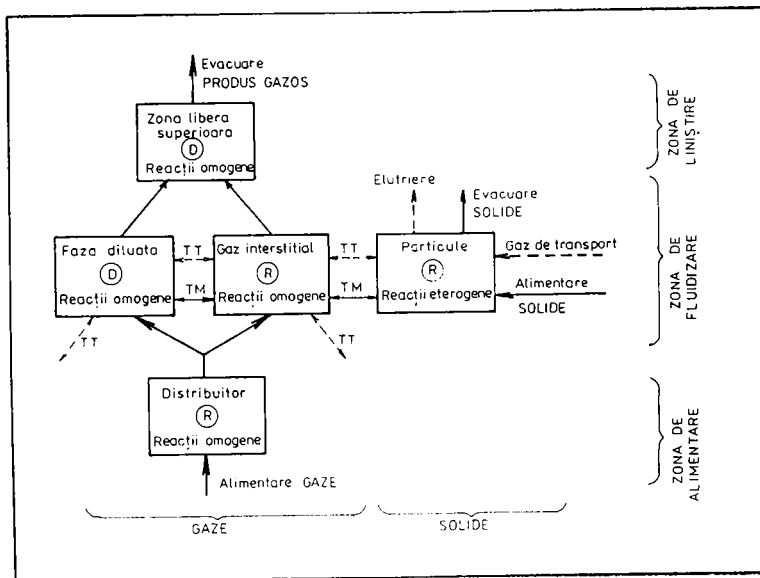


Figura 2.14. Modelul general al unui reactor chimic cu strat fluidizat: (R) circulație cu amestecare; (D) circulație cu deplasare; TT - transfer termic; TM - transfer de masă.

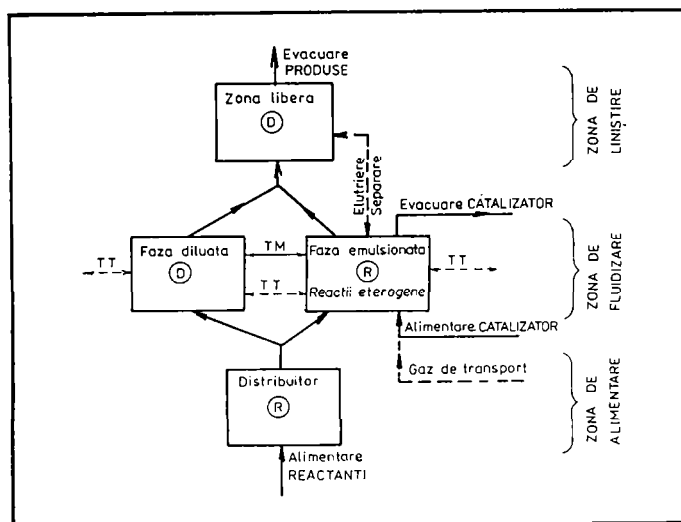


Figura 2.15. Modelul de ansamblu al RCSF: (D) circulație cu deplasare ideală; (R) circulație cu amestecare ideală; TM - transfer de masă; TT - transfer termic.

putea fi cea prezentată în figura 2.15. Examinând schema din figura 2.15 se observă că s-au reținut doar reacțiile eterogene catali-

tice din faza emulsionată, considerînd neglijabile reacțiile omogene din faza gazoasă.

O mențiune aparte trebuie făcută în privința GSF în care au loc reacții gaz-solid; dat fiind obiectul prezentei lucrări, nu se examinează modelul regeneratului de catalizator. Pentru necesități de descriere a funcționării ansamblului FCST[®]-GSF se pot utiliza unele informații din literatură [56a], potrivit cărora, în acest caz este de importanță deosebită zona distribuitorului.

3. HIDRODINAMICA STRATULUI FLUIDIZAT.

Aspectele ce trebuie luate în considerare în vederea descrierii comportării stratului fluidizat se referă la:

- caracteristicile de ansamblu ale stratului fluidizat;
- circulația gazului;
- circulația particulelor solide.

În cadrul acestui capitol prezentarea aspectelor menționate se face în mod sintetic și sistematizat, relațiile de calcul fiind concentrate în tabele, iar modul de utilizare a lor prezentat sub formă de scheme logice.

3.1. Aspecte privind caracteristicile de ansamblu ale stratului fluidizat.

Această secțiune prezintă chestiuni referitoare la:

- domeniul de existență al stării de fluidizare din punct de vedere al limitelor inferioară și superioară ale vitezei gazului;
- fracția de goluri a stratului fluidizat;
- expandarea stratului fluidizat.

3.1.1. Condiția de existență a stării de fluidizare.

Pentru existența stării de fluidizare, ca și pentru caracterizarea fluidizării, cea mai importantă mărime este viteza gazului. Limitele între care există starea de fluidizare sînt:

- viteza minimă de fluidizare, u_{mf} , pentru care se prezintă în tabelul 3.1 relații de calcul utilizate în literatură;
- viteza maximă de fluidizare, u_{tf} , viteza terminală sau viteza de transport, pentru care se prezintă în tabelul 3.2 relații de calcul utilizate în literatură.

Condiția de existență a stării de fluidizare - care trebuie verificată în cadrul modelelor de simulare a RCSF - este ca viteza gazului să se afle între cele două limite, așa cum se arată în relația (3.1):

$$u_{mf} \leq u_{sg} \leq u_{tf} \quad (3.1)$$

Examinînd relațiile de calcul din tabelele 3.1 și 3.2 se constată că exceptînd relațiile (3.4) - (3.6) toate celelalte impun utilizarea într-o manieră iterativă; aceasta deoarece trebuie

Tabelul 3.1. Relații pentru calculul vitezei minime de fluidizare

Nr.	Relația de calcul	Condiții de utilizare	Observații	Sursa
1	$\frac{1}{200} \frac{\epsilon_0^3}{1-\epsilon_0} \frac{(\Psi_p d_p)^2 (\rho_p - \rho_g) g}{\eta_g}$ (3.2)	$Re_m < 1$	$Re_m = \frac{d_p u_{mf} \rho_g}{\eta_g}$	57
2	$\frac{1}{150} \frac{\epsilon_{mf}}{1-\epsilon_{mf}} \frac{(\Psi_p d_p)^2 (\rho_p - \rho_g) g}{\eta_g}$ (3.3)	$1 < Re_m \leq 5$ $Re_p < 20$	$Re_p = \frac{d_p u_p \rho_g}{\eta_g}$	58
3	$\frac{1}{1650} \frac{d_p^2 (\rho_p - \rho_g) g}{\eta_g}$ (3.4)	$Re_p < 20$	—	59
4	$0,03081 \frac{(\Psi_p d_p)^2 (\rho_p - \rho_g) g}{\eta_g}$ (3.5)	—	empirică	60
5	$0,00059 \frac{d_p^2 (\rho_p - \rho_g) g}{\eta_g}$ (3.6)	particule sferice uniforme cu $d_g/d_p > 6$ și $\epsilon_{mf} = 0,4$	—	61
6	$1,18 \cdot 10^{-13} \frac{d_p^{1,82} (\rho_p - \rho_g)^{0,94}}{\rho_g^{0,06} \cdot \eta_g^{0,88}}$ (3.7)	—	d_p în μm	62

Tabelul 3.2. Relații pentru calculul vitezei maxime de fluidizare

Nr.	Relația de calcul	Condiții de utilizare	Observații	Sursa
1	$\sqrt{\frac{4}{3}} \frac{d_p}{C_D} \frac{(\rho_p - \rho_g) g}{\rho_g}$ (3.8)	$Re_t < 1$, $C_D = 24/Re_t$ $1 < Re_t < 10^3$, $C_D = 18,5/Re_t^{0,6}$ $10^3 < Re_t < 10^5$, $C_D = 0,44$	$Re_t = \frac{d_p u_{tf} \rho_g}{\eta_g}$	2
2	$\frac{u_{mf}}{\epsilon_{mf}^n}$ (3.9)	$Re_t < 0,2$, $n = 4,65 \cdot 20 d_p/D$ $0,2 < Re_t < 1$, $n = (4,4 + 18 d_p/D)/Re_t^{0,03}$ $1 < Re_t < 200$, $n = (4,4 + 18 d_p/D)/Re_t^{0,1}$ $200 < Re_t < 500$, $n = 4,4/Re_t^{0,1}$ $500 < Re_t$, $n = 2,4$	—	61
4	$\frac{d_p^2 (\rho_p - \rho_g)}{18 \eta_g}$ (3.10a)	$Re_t < 0,4$	—	1.63
5	$\sqrt[3]{\frac{4}{225} \frac{d_p^3 (\rho_p - \rho_g)^2 g^2}{\rho_g \eta_g}}$ (3.10b)	$0,4 < Re_t < 500$	—	1.63
6	$\sqrt{3,1 d_p \frac{(\rho_p - \rho_g) g}{\rho_g}}$ (3.10c)	$500 < Re_t < 2 \cdot 10^5$	—	1.63

verificată - utilizând chiar mărimea calculată, u_{mf} sau u_{tf} - respectarea condiției de valabilitate a relației folosite, adică domeniul de valori al criteriului de similitudine Re_m , Re_p sau Re_t .

Pentru modelul de simulare s-au reținut relațiile (3.2) și (3.5) pentru calculul vitezei minime de fluidizare - cu verificarea după valoarea criteriilor Re_m sau Re_p , relația (3.8) pentru calculul vitezei maxime de fluidizare.

Este de reținut că prin examinarea raportului u_{tf}/u_{mf} pentru diferitele condiții de utilizare ale relațiilor din tabelele 3.1 și 3.2 se obține domeniul de valori care definește existența stării

de fluidizare în funcție de mărimea particulelor fluidizate:

$$91,6 \gg \frac{u_{tf}}{u_{mf}} \gg 8,7? \quad (3.11)$$

așa cum s-a amintit în secțiunea 1.1.

3.1.2. Frația de goluri a stratului fluidizat.

Referitor la această caracteristică a stratului fluidizat se disting:

- fracția de bule a stratului, ϵ_b , adică proporția fazei diluate în ansamblul stratului fluidizat, care în condițiile de fluidizare minimă este nulă;
- fracția de goluri la fluidizarea minimă, ϵ_m , caracteristică fazei emulsionate a stratului fluidizat;
- fracția totală de goluri, ϵ , sau porozitatea stratului fluidizat.

Ipoteza uzuală de tratare a fracției de goluri în stratul fluidizat este că debitul de agent de fluidizare se divide între cele două faze, densă și diluată astfel: debitul de gaz în faza densă rămâne constant (la nivelul de fluidizare minimă), iar diferența pînă la debitul total parcurge stratul sub formă de bule. Această ipoteză conduce la următoarea relație pentru calculul fracției de bule [64,65]:

$$\epsilon_b = (u_{sg} - u_{mf}) / u_b \quad (3.12)$$

în care intervine viteza de urcare a bulelor în strat, u_b , examinată în secțiunea 3.2.3.

În ce privește fracția de goluri a fazei emulsionate, aceasta depinde de o serie de parametri între care mai importanți sînt diametrul particulelor, diametrul reactorului și densitatea particulelor. Pentru calculul fracției de goluri la fluidizarea minimă ϵ_m se poate folosi relația (3.9) dacă s-a calculat pe altă cale viteza maximă de fluidizare u_{tf} , adică:

$$\epsilon_m = \sqrt[n]{u_{mf} / u_{tf}}; \quad n \text{ definit în tabelul 3.2} \quad (3.13)$$

Fracția totală de goluri se calculează folosind relația [2]:

$$\epsilon = \frac{V_f - V_p}{V_f} = 1 - \frac{M_p}{V_f \cdot \rho_p} \quad (3.14)$$

sau în funcție de cele două fracții de goluri definite anterior:

$$\epsilon = \epsilon_b + V_f (1 - \epsilon_b) \cdot \epsilon_m \quad (3.15)$$

În mod uzual fracția de goluri în condiții de fluidizare minimă se situează în domeniul de valori 0,35 - 0,55 și în primă

aproximație se poate considera a fi 0,4 [1,6] .

3.1.3. Expandarea stratului fluidizat.

Acest aspect se referă la variația înălțimii stratului fluidizat față de înălțimea stratului fix, H/H_0 , sau față de cea a stratului în condiții de fluidizare minimă, H/H_m . Expandarea este determinată de fracția de goluri a stratului fluidizat:

$$\frac{H}{H_0} = \frac{1 - \varepsilon_0}{1 - \varepsilon} ; \quad \frac{H}{H_m} = \frac{1 - \varepsilon_m}{1 - \varepsilon} \quad (3.16a, b)$$

Pentru simularea funcționării RCSF au importanță două valori referitoare la înălțimea stratului fluidizat: înălțimea maximă posibilă, H_{max} și înălțimea minimă admisibilă, H_{min} . Condiția ce trebuie respectată la simulare funcționării RCSF este:

$$H_{min} \leq H \leq H_{max} \quad (3.17)$$

Înălțimea stratului este dependentă de condițiile de fluidizare [6] :

- pentru curgerea tip piston a fazei diluate (rapoarte mari d_b/D):

$$H = \frac{H_m \cdot (1 + (u_{sg} - u_{mf}))}{0,35 \cdot \sqrt{g \cdot D}} \quad (3.18)$$

- în absența fenomenului de curgere tip piston (rapoarte $d_b/D < 0,7$):

$$H = \frac{H_m \cdot (1 + (u_{sg} - u_{mf}))}{0,71 \cdot \sqrt{g \cdot d_b}} \quad (3.19)$$

Inlocuind viteza superficială a gazului, u_{sg} , cu viteza maximă de fluidizare, u_{tf} , se obține înălțimea maximă a stratului fluidizat, H_{max} .

Înălțimea minimă admisibilă a stratului fluidizat este cel puțin egală cu înălțimea jeturilor de gaz deasupra distribuitorului, care va fi examinată în secțiunea 3.2.3.

3.2. Aspecte privind circulația gazului în stratul fluidizat.

Această secțiune prezintă chestiuni referitoare la:

- căderea de presiune (practic constantă în starea de fluidizare) a gazului;
- diametrul bulelor de gaz;

- viteza bulelor de gaz;
- caracteristicile distribuitorului.

3.2.1. Căderea de presiune.

Căderea de presiune totală într-un strat aflat în stare de fluidizare neomogenă este rezultatul schimburilor de energie care au loc permanent în cadrul acestuia și apare ca fiind o sumă a mai multor căderi de presiune aferente fenomenelor din strat [2]:

$$\Delta p_s = \Delta p_{f1} + \Delta p_{f2} + \Delta p_p + \Delta p_{b,i} + \Delta p_b \quad (3.20)$$

în care:

- Δp_{f1} este căderea de presiune aferentă frecării gazului cu particulele solide din strat;
- Δp_{f2} - " " " " aferentă frecării gazului cu suprafețele solide din strat;
- Δp_p - " " " " aferentă ciocnirilor dintre particule și suprafețele solide;
- $\Delta p_{b,i}$ - " " " " datorată formării bulelor de gaz;
- Δp_b - " " " " " evoluției " " " " .

Cel mai important termen al sumei este Δp_{f1} și se utilizează frecvent aproximațiile:

$$\Delta p_s = \Delta p_{f1} \quad (3.21a)$$

$$\Delta p_s = 1,05 \cdot \Delta p_{f1} \quad (3.21b)$$

În tabelul 3.3 se prezintă câteva relații pentru calculul căderii de presiune într-un strat fluidizat.

Tabelul 3.3. Relații pentru calculul căderii de presiune în stratul fluidizat

Nr	Relația de calcul	Observații	Sursa
1	$g(\rho_p - \rho_g)(1 - \epsilon_0)H_0$ (3.22)	—	2.61
2	$g(\rho_p - \rho_g)(1 - \epsilon_m)H_m$ (3.23)	—	2.61
3	$200 \cdot \frac{(1 - \epsilon)^2}{\epsilon^3} \cdot H \cdot \frac{u_{sg} \eta g}{(d_p \psi_p)^2}$ (3.24)	—	2
4	$\frac{u_{sg}^2 \rho_g \cdot 8,58 \cdot A_r \cdot L_1^{0,5} \cdot L_2^{0,33} \cdot L_3^{0,33}}{Re^{2,2}}$ (3.25)	$A_r = \frac{g \cdot d_p^3 (\rho_p - \rho_g) \rho_g}{\eta g^2}; L_1 = \frac{d_p}{D}$ $L_2 = \frac{H_0}{D}; L_3 = \frac{H}{D}; Re = \frac{u_{sg} D \rho_g}{\eta}$	2

Pentru motive de simplitate sînt de reținut în modelele de simulare relațiile (3.22) sau (3.23) după starea de referință utilizată (strat fix sau în condiții de fluidizare minimă), combinate cu ecuația (3.21b) pentru a se determina o valoare acoperitoare a căderii de presiune.

3.2.2. Diametrul bulelor.

Așa cum s-a arătat în capitolul 2, diametrul bulelor de gaz, d_b , constituie un parametru esențial al modelelor matematice ale RCSP. Factorii care influențează această mărime sînt legați de natura și caracteristicile distribuitorului. Relațiile de calcul din literatură se referă adesea la stabilitatea bulelor [30,31,32]. Se urmărește determinarea valorii maxime a diametrului bulelor pînă la care mai are loc fenomenul de coalescență, respectiv a valorii minime peste care începe să se manifeste fenomenul de rupere a bulelor. Opinia curentă este că pînă la o anumită înălțime în stratul fluidizat diametrul bulelor de gaz crește, după care se stabilizează [1,31,32,48]. De regulă la determinarea diametrului bulelor se folosesc relații ce conțin mărimi determinate prin metode grafice sau pe baza unor observații experimentale.

Tabelul 34. Relații pentru calculul diametrului bulelor de gaz

Nr	Relație de calcul	Condiții de utilizare	Observații	Sursa
1	$8,53 \cdot 10^{-3} \{1 + 27,2 \sqrt{(u_{sg} - u_{mf})} \cdot (1 + 6,84 \cdot h)^{1,21}}\}$ (3.26)	—	—	64,66,67
2	$0,54 \{u_{sg} - u_{mf}\}^{0,4} \frac{(h + 4 \sqrt{A_0})^{0,8}}{g \cdot 0,2}$ (3.27)	—	$A_0 = 0,54$	64,68
3	$\frac{1,43}{g \cdot 0,2} \left\{ \frac{u_{sg} - u_{mf}}{N_d} \right\}^{0,4} \cdot 0,027 \cdot H \{u_{sg} - u_{mf}\}^{0,94}$ (3.28)	la suprafața stratului	unități cgs $N_d = 0,1$ pentru placă poroasă	69
4	$\frac{2,263 \cdot G v_g^{0,4}}{g \cdot 0,2}$ (3.29)	—	valoarea maximă	48
5	$h \cdot \frac{(u_{sg} - u_{mf})}{u_b}$ (3.30)	distanța între două bule succesive, h , determinată experimental	—	1
6	$0,36 P_j$ (3.31)	lîngă distribuitor, jeturi verticale îndreptate în sus	a se vedea figura 32 și ecuația (3.44)	70

În tabelul 3.4 se prezintă relații de calcul din literatură pentru stabilirea diametrului bulelor de gaz. Valorile diametrului bulei utilizate în simularea funcționării RCSP se situează între cele două limite: diametrul bulei lîngă distribuitor, calculat cu relația (3.31) și diametrul maxim al bulei calculat cu relația (3.29). Pentru valoarea maximă se face și comparația cu diametrul reactorului în vederea stabilirii tipului de curgere a gazului (dacă apare fenomenul de pistonare). Aceasta este necesar pentru a discerne între ecuațiile (3.18) și (3.19) la calcularea înălțimii stratului fluidizat. Relațiile (3.26 - 3.28) se pot folosi pentru verificări ale plauzibilității valorii diametrului bulei folosită în cadrul simulării la diferite înălțimi h în stratul fluidizat.

3.2.3. Viteza bulelor.

Acest parametru determină durata contactului dintre gazul din faza diluată și stratul fluidizat și implicit fracția de bule a stratului.

În tabelul 3.5 se prezintă relații de calcul din literatură pentru stabilirea vitezei bulelor.

Tabelul 3.5. Relații pentru calculul vitezei bulelor de gaz

Nr	Relația de calcul	Condiții de utilizare	Observații	Sursa
1	$0.715 \sqrt{g \cdot d_b}$ (3.32a)	$V_b \leq 10 \text{ cm}^3$; $d_b < 0.3D$	—	71
2	$0.35 \sqrt{g \cdot d_b}$ (3.32b)	$V_b > 10 \text{ cm}^3$; $d_b \approx D$	curgere tip piston	71
3	$\frac{1}{18} d_b^2 \frac{\rho_m}{\eta_m} g$ (3.33a)	$Re < 2$	$Re = \frac{V_b \cdot d_b \cdot \rho_m}{\eta_m}$	2
4	$0.33 \left(\frac{d_b}{2} \right)^{1.28} \left(\frac{\rho_m}{\eta_m} \right)^{0.53} g^{0.7}$ (3.33b)	$2 < Re < 4.02M^{0.214}$	$M = \frac{\eta_m^4 g}{\sigma_m^3 \rho_m}$	
5	$1.91 \left(\frac{\sigma_m}{\rho_m d_b} \right)^{1/2}$ (3.33c)	$4.02 M^{0.214} < Re < 3.1 M^{0.25}$	relații obținute pentru bule de gaz în lichid	
6	$1.18 \left(\frac{\sigma_m g}{\rho_m} \right)^{1/4}$ (3.33d)	$3.1 M^{0.25} < Re$		
7	$22.26 \sqrt{d_b}$ (3.34)	—	unități cgs	1,30,72

Este de reținut că aceste relații se aplică atât în cazul straturilor fluidizate cu gaz cât și circulației bulelor de gaz în lichide. Recent, prin examinarea hidrodinamicii bulelor de gaz într-un regim circulant de lichid folosind un model matematic complex [72,73], s-a arătat că vitezele bulelor au o distribuție de valori asimetrică de tip β , relativ îngustă. Aceasta vine în sprijinul opțiunii de a se accepta în modelul de simulare a funcționării RCSF o valoare medie calculată pe baza relațiilor (3.32a) sau (3.34). Relațiile acestea, larg citate în literatură, sînt de fapt echivalente.

3.2.4. Distribuitorul de gaz.

Modul de introducere a gazului în strat are o importanță deosebită. Este prin urmare necesară luarea în considerare a caracteristicilor constructive ale distribuitorului la simularea funcționării RCSF. Scopurile examinării caracteristicilor distribuitorului de tip placă perforată cu orificii sînt:

a) calculul înălțimii jeturilor de gaz și prin urmare a înălțimii minime acceptabile, H_{\min} , a stratului fluidizat, respectiv a zonei distribuitorului din cadrul stratului.

importantă mai ales în regenerarea catalizatorului dezactivat;

b) verificarea existenței zonelor "moarte", de stagnare a particulelor solide în apropierea distribuitorului; acestea au o influență negativă asupra performanțelor procesului chimic și apariția lor trebuie evitată.

Pe baza relațiilor de dimensionare a distribuitorului tip placă perforată cu orificii [2,61,70] s-a elaborat schema logică din figura 3.1. Aceasta sistematizează calculele privind acest tip de distribuitor în sensul determinării domeniilor de valori ale unor parametri și ale unor caracteristici constructive care intervin în relațiile de calcul din acest capitol.

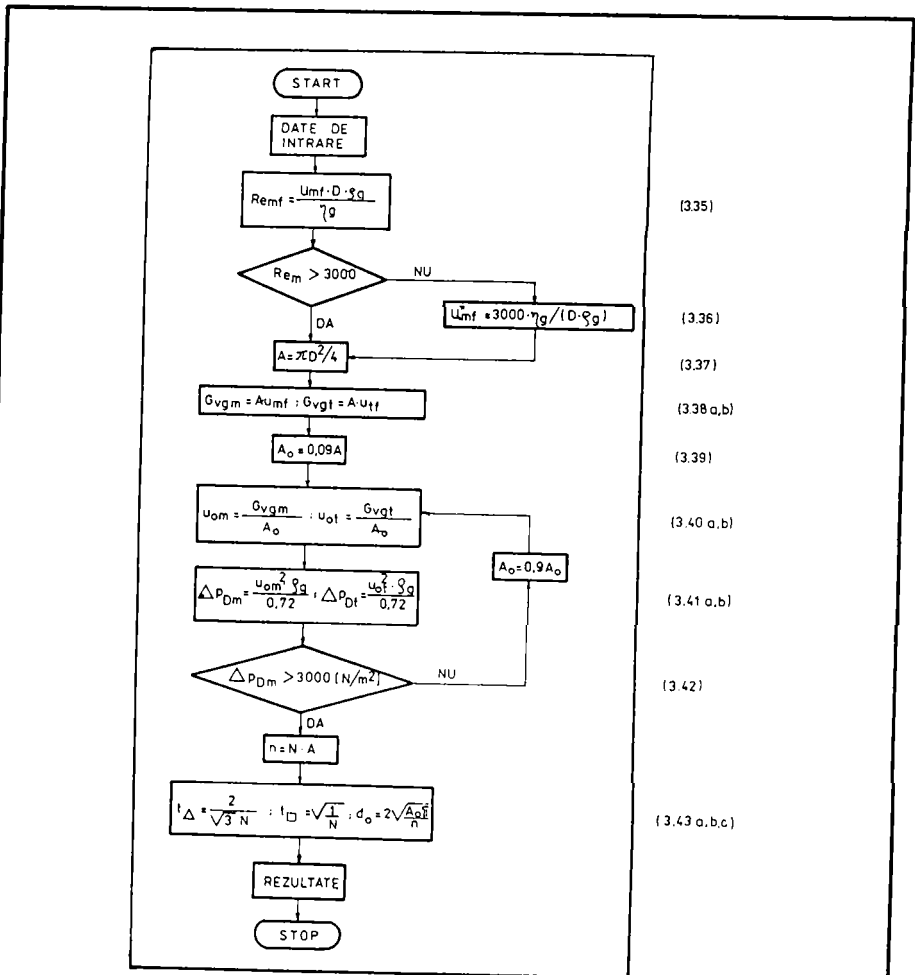


Figura 3.1. Schema logică pentru stabilirea caracteristicilor distribuitorului tip placă perforată și a domeniilor de valori ale unor parametri ai stratului fluidizat.

3.2.4.1. Înălțimea jeturilor de gaz deasupra plăcii perforate.

Pornind de la date din literatură [7d], prezentate sub forma grafic reprodus în figura 3.2, s-a stabilit o relație pentru

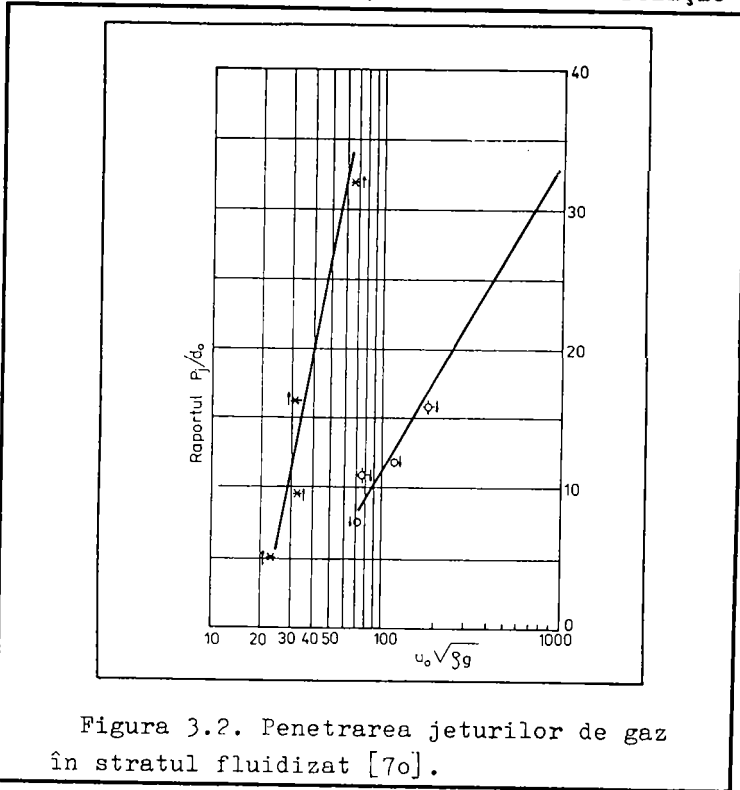


Figura 3.2. Penetrarea jeturilor de gaz în stratul fluidizat [7o].

determinarea înălțimii P_j a jeturilor de gaz. S-au luat în considerare numai datele privind jeturi orientate vertical în sus, simbolizate pe grafic "↑". Obținerea relației a pornit de la observația că există o corelație liniară de forma:

$$\frac{P_j}{d_o} = A + B \cdot \lg(u_o \cdot \sqrt{\rho_g}) \quad (3.44a)$$

S-au prelucrat două seturi de valori:

- cele patru puncte marcate în figura 3.2, pentru care s-a obținut expresia:

$$\frac{P_j}{d_o} = -80,52 + 63,23 \cdot \lg(u_o \cdot \sqrt{\rho_g}) \quad (3.44b)$$

avînd un coeficient de corelație 0,984, o valoare a testului F 51,19 și o abatere standard $\pm 2,56$. În tabelul 3.6 se pot urmări și alte caracteristici ale acestei corelări;

- cinci puncte citite pe dreapta propusă în literatură, pentru care s-a obținut expresia:

$$\frac{P_j}{d_o} = -87,59 + \lg(u_o \cdot \sqrt{\rho_g}) \cdot 67,27 \quad (3.44c)$$

avînd un coeficient de corelație 0,999, o valoare a testului F 2508 și o abatere standard $\pm 0,42$. Alte caracteristici ale acestei

Tabelul 3.6 Corelarea liniară prin patru puncte.

A = -80,51551740002				B = 63,20804657007			
R E G R E S I A							
CURSA	SUMA PATRATE	GRADE LIBERTATE	MEDIA PATRATE				
REGRESIA	399,026220434	4	709,821220434				
REZIDUURI	12,071472000	0	6,5357864700				
TOTAL	412,7675	3					
F = 61,19510621304							
COEF. DE DETERMINARE = 0,9687472114474							
COEF. DE CORELAȚIE = 0,9840462461887							
ABATEREA STANDARD A ESTIMĂRII = 2,556510420005							
V E R I F I C A R E A							
Punctul	X	Ydat	Ycalc.				
1	23,00	5,00	5,59				
2	29,00	10,00	11,84				
3	30,50	16,30	13,34				
4	61,00	32,00	32,70				

Tabelul 3.7 Corelarea liniară prin cinci puncte.

A = -87,5942551670				B = 67,9185648524			
R E G R E S I A							
CURSA	SUMA PATRATE	GRADE LIBERTATE	MEDIA PATRATE				
REGRESIA	447,6394092743	5	447,6394092743				
REZIDUURI	1,538510720	0	1,199005360000				
TOTAL	449,178	5					
F = 2507,774021434							
COEF. DE DETERMINARE = 0,998806103047							
COEF. DE CORELAȚIE = 0,9994022068914							
ABATEREA STANDARD A ESTIMĂRII = 0,4224001340000							
V E R I F I C A R E A							
Punctul	X	Ydat	Ycalc.				
1	25,00	7,75	7,24				
2	30,00	12,50	12,72				
3	40,00	20,75	21,21				
4	50,00	27,75	27,79				
5	60,00	33,50	33,17				

corelări se pot urmări în tabelul 3.7.

Evident, cea de adoua corelare este net superioară. Deoarece în literatură s-au folosit unități de măsură anglo-saxone s-a făcut trecerea la unități S.I., necesară de fapt numai pentru ultimul termen:

$$\left[\frac{\text{ft}}{\text{s}} \cdot \sqrt{\frac{\text{lb}}{\text{ft}}} \right] = \left[\frac{1}{\text{s}} \cdot \sqrt{\frac{\text{lb}}{\text{ft}}} \right] = \sqrt{\frac{2,2046}{3,2808}} \cdot \left[\sqrt{\frac{\text{kg}}{\text{m}}} \right] = 0,8197 \cdot \left[\sqrt{\frac{\text{kg}}{\text{m}}} \right]$$

Prin urmare, ecuația pentru calculul înălțimii jeturilor de gaz în stratul fluidizat deasupra distribuitorului tip placă perforată este:

$$P_j = d_o \cdot (-80,52 + 63,23 \lg(0,8197 \cdot u_o \sqrt{\rho_g})) \quad (3.44)$$

unde

P_j este înălțimea jetului, în m;

d_o - diametrul orificiilor în placa perforată, în m;

ρ_g - densitatea gazului, în kg/m^3 ;

u_o - viteza gazului în orificii, în m/s.

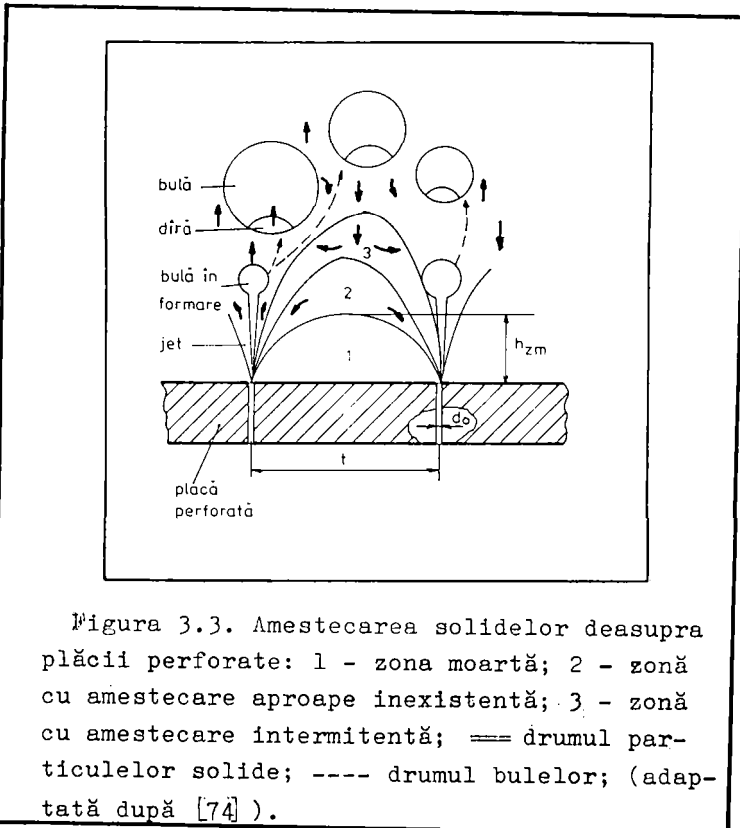
3.2.4.2. Verificarea existenței zonelor moarte deasupra distribuitorului.

Zonele moarte, în care particulele solide se sedimentează deoarece nu există circulație de gaz, pot apărea deasupra plăcii perforate în spațiile dintre orificii la debite mici de gaz. Pentru calculul debitului minim de gaz care elimină zonele moarte deasupra plăcii perforate s-a reținut relația empirică:

$$G_{vG_{zm}} = G_{vG_{m}} + 122 \cdot (t - d_o)^p \left(\frac{4,22}{d_o^{0,18}} \right) \quad (3.45)$$

propusă în literatură [74], pe baza unor serii de determinări experimentale cu particule de nisip și bile de sticlă. Unitățile de măsură sînt în sistemul c.g.s. cu excepția diametrului particulelor luat în μm . Precizia relației este de $\pm 20\%$.

Figura 3.3 prezintă schematic procesele de amestecare și zonele din apropierea plăcii perforate.



Față de condițiile avute în vedere la simulare (mai ales densitatea particulelor de catalizator), se consideră că relația

(3.45) poate fi reținută pentru calculul debitului minim de gaz care asigură eliminarea zonelor moarte deasupra plăcii perforate.

3.3. Aspecte privind circulația solidelor în stratul fluidizat.

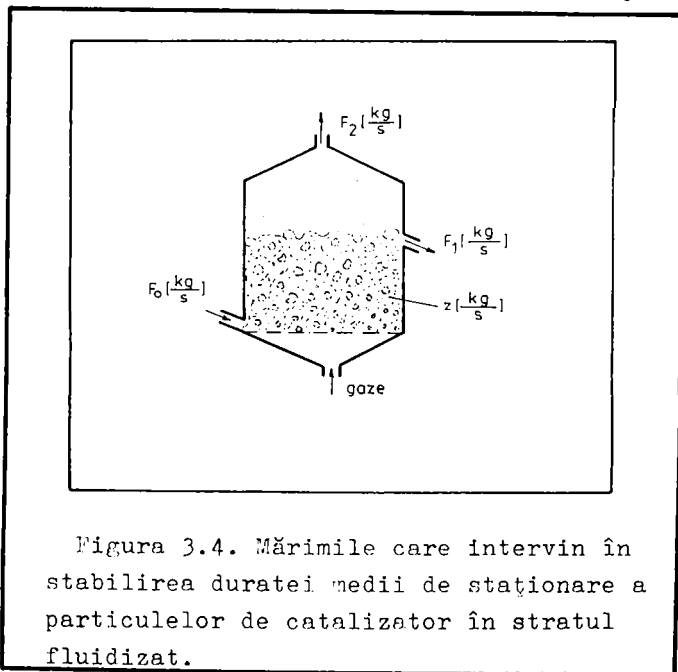
Referitor la circulația particulelor de catalizator într-un RCSF prezintă o importanță deosebită:

- în cazul catalizatorilor cu dezactivare lentă pierderile prin elutriere și evitarea existenței unor zone moarte în apropierea distribuitorului;

- în cazul catalizatorilor cu dezactivare rapidă, care impun folosirea unui ansamblu RCSF - GSF, atât pierderile prin elutriere și evitarea existenței unor zone moarte cât, mai ales, durata de staționare a particulelor în stratul fluidizat și durata de viață (vârsta) acestora.

3.3.1. Durata de staționare a particulelor de catalizator în stratul fluidizat.

Pentru o circulație de tip R-ideal a fazei emulsionate a RCSF (a se vedea secțiunea 2.1.5) având masa particulelor Z și debitele



F_0 de alimentare, F_1 de evacuare și F_2 de elutriere, așa cum se prezintă în figura 3.4, timpul mediu de staționare a particulelor

catalizator este:

$$\bar{t} = \frac{Z}{F_0} = \frac{Z}{v_1 + v_2} \quad (3.46)$$

o distribuție (DDS) [75]:

$$E(t) = \frac{1}{t} \cdot \exp\left(-\frac{t}{\bar{t}}\right) \quad (3.47)$$

Utilizînd exprimarea duratei medii de staționare în funcție de masa particulelor din strat se poate neglija fenomenul de antrenare a particulelor în zona de liniștire a RCSF.

Pentru luarea în considerare a aspectelor aleatoare ale duratei de staționare a particulelor de catalizator în stratul fluidizat s-a considerat preferabilă abordarea stocastică a calculării acestei durate. Astfel, evoluția populației de particule de catalizator din strat se poate descrie prin examinarea DS individuale ale acestora, calculate pe baza generării unui șir de numere întîmplătoare, RN_i , folosind relația:

$$t_i = \bar{t} \cdot \ln\left(\frac{1}{1 - RN_i}\right) \quad (3.48)$$

S-a utilizat un generator de numere întîmplătoare cu o distribuție plată în intervalul $[0,1]$, așa cum se poate constata examinînd tabelul 3.8. În fiecare din cele trei serii (I, II, III)

Tabelul 3.8 Probabilitățile de apariție a clasei de numere întîmplătoare în intervalul [0,1] dintr-o serie de 10000 numere.

Nr. crt.	Limitele clasei	Probabilitățile de apariție a clasei		
		I	II	III
1	0,0 - 0,1	9,94	9,99	10,24
2	0,1 - 0,2	9,97	9,99	10,18
3	0,2 - 0,3	9,99	10,06	9,77
4	0,3 - 0,4	10,07	10,12	9,79
5	0,4 - 0,5	9,10	10,08	9,69
6	0,5 - 0,6	10,19	10,08	10,65
7	0,6 - 0,7	9,17	9,17	9,64
8	0,7 - 0,8	10,10	10,07	9,63
9	0,8 - 0,9	9,10	10,31	9,89
10	0,9 - 1,0	10,11	9,13	10,24

-au generat cîte 10000 numere întîmplătoare; abaterile de la probabilitatea ideală a fiecărei clase (de 10%), sînt de cca. $\pm 0,5\%$, absolut neesențiale dacă se urmăresc comparativ liniile clarelor de frecvențe din tabel.

Pentru n particule se pot apoi calcula, pe baza DS individuale t_i și a vîrstelor la intrarea în RCSF v_i (pentru particulele de catalizator proaspăt $v_i = 0$), durata medie de staționare în aparat și respectiv vîrsta medie a particulelor în efluent:

$$t_{med} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n t_i \quad (3.49)$$

$$v_{med} = \frac{1}{n} \left(\sum_{i=1}^n (v_i + t_i) \right) \quad (3.50)$$

Particulele se consideră elutriate sau evacuate spre GSF pe baza generării de numere aleatoare. Se calculează ponderea elutrierii în ieșirile reactorului și se atribuie aceeași pondere, în domeniul $[0,1]$ al numerelor întâmplătoare, particulelor ce vor fi elutriate:

$$p_e = \frac{F_2}{F_1 + F_2} = \frac{F_2}{F_0} \quad (3.51)$$

Desfășurarea calculului conform acestei abordări este prezentată în schema logică din figura 3.5.

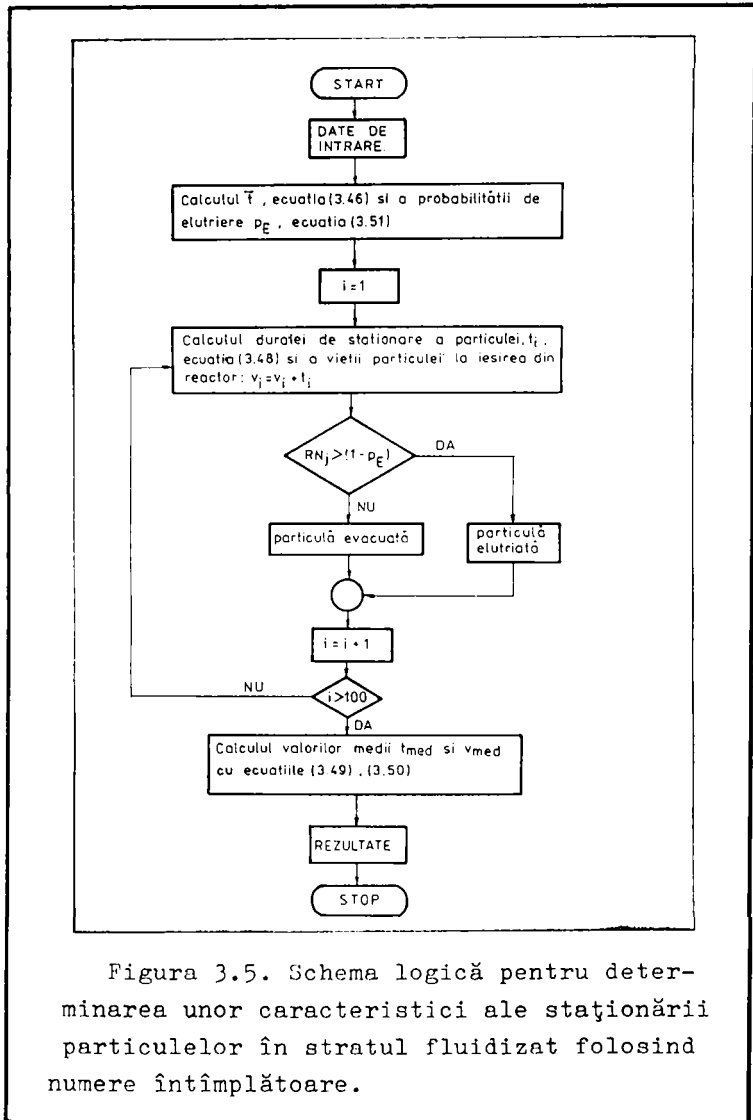


Figura 3.5. Schema logică pentru determinarea unor caracteristici ale staționării particulelor în stratul fluidizat folosind numere întâmplătoare.

Metoda prezentată este aplicată la simularea RCSF pentru:

- stabilirea duratelor de staționare ale particulelor de catalizator în RCSF și respectiv în GSF;
- stabilirea modalității prin care acestea părăsesc RCSF: prin elutriere sau prin recirculare spre GSF;
- alegerea aleatoare a particulelor care vor fi evacuate din sistem pentru a se asigura un nivel de activitate ridicat al catalizatorului.

Intrucât utilizarea unui mare număr de particule duce la durate foarte mari de calcul, în cadrul simulărilor se vor examina un număr convenabil de "particule", de fapt ansambluri de particule din debitul de recirculare.

3.3.2. Antrenarea și elutrierea.

După cum s-a arătat în secțiunea 1.3, într-un RCSF se disting trei zone: - o zonă de intrare a gazului, zona distribuitorului; - o zonă de fluidizare, stratul fluidizat; - o zonă de liniștire, zona liberă, aflată deasupra stratului fluidizat.

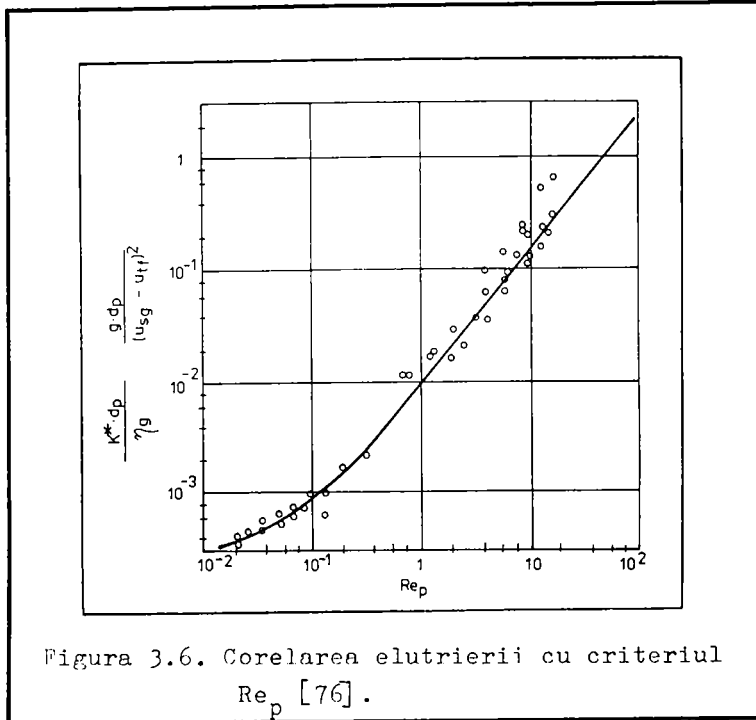
Antrenarea se referă la îndepărtarea particulelor solide din stratul fluidizat de către gazul de fluidizare. Particulele antrenate revin în strat (se depun) după parcurgerea unei distanțe - înălțimea de dezangajare a transportului (TDH) - de-a lungul căreia își pierde energia comunicată de gazul care le-a antrenat. Când înălțimea zonei libere este mai mică decât TDH se impune introducerea unor separatoare (cicloane) la partea superioară a RCSF. În această lucrare se neglijează fenomenul de antrenare prin asigurarea unor înălțimi mari ale zonei de liniștire; în orice caz, pierderile de catalizator datorate antrenării se pot evita prin folosirea de cicloane.

Elutrierea se referă la îndepărtarea sau separarea pulberilor fine dintr-un amestec de particule aflate în stare de fluidizare. Elutrierea contribuie la reducerea masei de solide a unui strat fluidizat. Fenomenul trebuie luat în considerare pentru determinarea debitului de recirculare a catalizatorului într-un ansamblu RCSF-GSF în situațiile când se lucrează cu viteze ale agentului de fluidizare care depășesc u_{tf} caracteristică pulberilor fine din amestec.

Pentru descrierea cantitativă a elutrierii s-au dedus relațiile de calcul al constantei de elutriere din tabelul 3.14 pornind de la date experimentale și corelări propuse în literatură.

O primă corelare, reprezentată în figura 3.6, este de forma:

$$K^* \cdot \frac{d_p}{\eta_g} \cdot \frac{g \cdot d_p}{(u_{sg} - u_{tf})^2} = f(Re_p) ; Re_p = \frac{d_p \cdot u_{tf} \cdot \rho_g}{\eta_g} \quad (3.52)$$



Examinînd figura 3.6 se constată că se pot distinge două zone:

a) pentru $Re_p \leq 0,6$, în care există o corelație parabolică în coordonate logaritmice de forma:

$$\ln Y = A_0 + A_1 \cdot (\ln X) + A_2 (\ln X)^2 \quad (3.52a)$$

b) pentru $Re_p \geq 0,6$, în care există o corelație liniară în coordonate logaritmice, adică o corelație geometrică:

$$Y = A \cdot (X)^B \quad (3.52b)$$

Pentru prima zonă s-au utilizat două seturi de date:

al) un set format din cele 15 valori experimentale, marcate "o" în figură, care a condus la expresia:

$$\ln \left(K^* \cdot \frac{d_p}{\eta_g} \cdot \frac{g \cdot d_p}{(u_{sg} - u_{tf})^2} \right) = 0,52 + 4,35 \cdot (\ln Re_p) + 0,65 \cdot (\ln Re_p)^2 \quad (3.52c)$$

avînd un coeficient de corelație 0,914, o valoare a testului F 30,62 și o abatere standard $\pm 0,43$. În tabelul 3.9 se pot urmări

și alte caracteristici ale acestei corelări statistice.

Tabelul 3.7 Corelarea parabolică prin 14 puncte

```

=====
A 0 = -.517798247816
A 1 = 4.34680799274
A 2 = .6499131442708

      R E G R E S I A
CURSA      SUMA PATRATE      GRADUL LIBERTATE      MEDIA PATRATE
REGRESIA      11.4632788416      2      5.7316384208
REZIDIILE      2.2465771875      12      .187214725575
TOTAL      13.7098540291      14

F= 30.61531178732
COEF. DE DETERMINARE= .836134127852
COEF. DE CORELAȚIE= .914403766699
ABATEREA STANDARD A ESTIMĂRII= .43226832162506

V E R I F I C A R E A
Punctul X      Ydat      Ycalc.
*****
1      0.0205      0.000360      0.000503
2      0.0210      0.000400      0.000425
3      0.0250      0.000420      0.000440
4      0.0350      0.000500      0.000415
5      0.0360      0.000600      0.000415
6      0.0520      0.000600      0.000450
7      0.0540      0.000620      0.000467
8      0.0720      0.000620      0.000578
9      0.0730      0.000760      0.000585
10     0.0880      0.000770      0.000714
11     0.1030      0.001000      0.000875
12     0.1400      0.000620      0.001427
13     0.1450      0.001000      0.001521
14     0.1950      0.001650      0.002775
15     0.3300      0.022000      0.010472
=====

```

a2) un set format din șapte valori, citite pe curba propusă în literatură, care a condus la expresia:

$$\ln\left(\frac{\gamma \cdot d_p}{\eta g} \cdot \frac{g \cdot d_p}{(u_{sg} - u_{tf})^2}\right) = -4,725 + 1,204 \cdot (\ln Re_p) + 0,09818 \cdot (\ln Re_p)^2 \quad (3.52d)$$

avînd un coeficient de corelație 0,999, o valoare a testului F 1548,8 și o abatere standard $\pm 0,047$. În tabelul 3.10 se pot urmări

Tabelul 3.10 Corelarea parabolică prin șapte puncte

```

=====
A 0 = -4.725209120408
A 1 = 1.20417263401
A 2 = 0.098180707107

      R E G R E S I A
CURSA      SUMA PATRATE      GRADUL LIBERTATE      MEDIA PATRATE
REGRESIA      11.9700000000      2      5.9850000000
REZIDIILE      0.0000000000      4      0.0000000000
TOTAL      11.9700000000

F= 1547.702680106
COEF. DE DETERMINARE= .99993546160240
COEF. DE CORELAȚIE= .99996746160240
ABATEREA STANDARD A ESTIMĂRII= 0.0470000000

V E R I F I C A R E A
Punctul X      Ydat      Ycalc.
*****
1      0.0165      0.000315      0.000314
2      0.0200      0.000358      0.000358
3      0.0400      0.000500      0.000500
4      0.1000      0.000890      0.000732
5      0.2000      0.001720      0.001446
6      0.4000      0.003350      0.003195
7      0.6000      0.004700      0.004918
=====

```

și alte caracteristici ale acestei corelări.

Evident, a doua corelare este mai bună pentru prima zonă. Prin explicitarea ecuației (3.52c) se ajunge la:

$$K^* = \frac{(u_{sg} - u_{tf})^2}{d_p} \cdot \frac{\eta_g}{g \cdot d_p} \cdot \exp(-4,725 + 1,204 \cdot (\ln Re_p) + 0,09818 (\ln Re_p)^2) \quad (3.52e)$$

Pentru a doua zonă s-au utilizat, de asemenea, două seturi de date:

b1) un set format din cele 28 puncte, marcate "o" în figura 3.6, care a condus la expresia:

$$\ln\left(K^* \cdot \frac{d_p}{\eta_g} \cdot \frac{g \cdot d_p}{(u_{sg} - u_{tf})^2}\right) = 0,01229 \cdot Re_p^{1,178} \quad (3.52f)$$

avînd un coeficient de corelație 0,943, o valoare a testului F 210,7 și o abatere standard $\pm 0,384$. În tabelul 3.11 se pot urmări și alte caracteristici ale acestei corelări statistice.

Tabelul 3.11 Corelarea geometrică prin 28 puncte.

SURSA	SUMA PATRATE	GRADE LIBERTATE	MEDIA PATRATE
REGRESIA	31.13676819671	1	31.13676819671
REZIDIILE	3.04170019589	26	0.1477576996419
TOTAL	34.9784683926	27	

F= 210.7205659564
 COEF. DE DETERMINARE= 0.8901695708192
 COEF. DE CORELAȚIE= 0.943407981276
 ABATEREA STANDARD A ESTIMĂRII= 0.3943226276011

Punctul	X	Y	Y ²
1	0	0.0100	0.0000
2	0	0.0110	0.0000
3	1	0.0100	0.0100
4	1	0.0100	0.0100
5	1	0.0100	0.0100
6	2	0.0310	0.0096
7	2	0.0210	0.0044
8	3	0.0300	0.0090
9	4	0.1000	0.0100
10	4	0.0600	0.0036
11	6	0.0300	0.0009
12	5	0.1500	0.0225
13	5	0.0900	0.0081
14	6	0.0600	0.0036
15	6	0.0800	0.0064
16	6	0.0700	0.0049
17	7	0.1300	0.0169
18	8	0.2500	0.0625
19	8	0.2200	0.0484
20	9	0.1100	0.0121
21	9	0.2100	0.0441
22	10	0.1300	0.0169
23	12	0.1670	0.0279
24	12	0.0300	0.0009
25	12	0.2400	0.0576
26	14	0.2100	0.0441
27	14	0.0200	0.0004
28	15	0.0800	0.0064

b2) un set format din cinci puncte, citite pe dreapta propusă în literatură, care a condus la expresia:

$$\ln\left(K^* \cdot \frac{d_p}{\eta_g} \cdot \frac{g \cdot d_p}{(u_{sg} - u_{tf})^2}\right) = 0,008396 \cdot Re_p^{1,257} \quad (3.52g)$$

avînd un coeficient de corelație 0,999, o valoare a testului F 18968 și o abatere standard $\pm 0,032$. În tabelul 3.12 se pot urmări și alte caracteristici ale acestei corelări statistice.

Tabelul 3.12 Corelații propozate prin tabel punct.

R E G R E S I A			
SURSA	SUMA PATRATE	GRADUL LIBERTATE	MEDIA PATRATE
REGRESIA	18,4351043855	1	18,4351043855
REZIDUIILE	,00291564799	3	7,71882643E-04
TOTAL	18,4380200335	4	

F = 18968,4465842
 COEF. DE DETERMINARE = ,99984106762
 COEF. DE CORELAȚIE = ,999920930684
 ABATEREA STANDARD A ESTIMĂRII = 3,11750326E-02

V E R I F I C A R E A			
Punctul	X	Ydat	Ycalc.
1	0	0,0043	0,0044
2	1	0,0087	0,0083
3	4	0,0470	0,0470
4	10	0,1550	0,1518
5	10	0,2600	0,2678

Evident, a doua corelare este mai bună pentru cea de a doua zonă. Prin explicitarea ecuației (3.52g) se obține:

$$K^* = \frac{(u_{sg} - u_{tf})^2}{d_p} \cdot \frac{\eta_g}{g \cdot d_p} \quad (0,008396 \cdot Re_p^{1,257}) \quad (3.52h)$$

Examinînd valorile obținute în punctul $Re_p = 0,6$ se constată că acestea concordă în mod satisfăcător: 0,048 în tabelul 3.10 și 0,0044 în tabelul 3.12.

Deoarece în literatură s-au utilizat unități c.g.s., pentru termenii dimensionali s-a făcut trecerea la unități S.I.:

$$\left[\frac{\text{cm}^2}{\text{s}^2} \cdot \frac{1}{\text{cm}} \cdot \frac{\text{g}}{\text{cm} \cdot \text{s}} \cdot \frac{\text{s}^2}{\text{cm}} \cdot \frac{1}{\text{cm}} \right] = \left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}} \right] = \frac{10^{-3}}{10^{-4}} \cdot \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \right] = 10 \cdot \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \right]$$

S-a ajuns astfel la relația (3.53) din tabelul 3.14, relație ce descrie întregul domeniu din figura 3.6.

Cea de a doua corelare propusă în literatură [77] și reprezentată în figura 3.7 este de forma:

$$\frac{K^*}{\rho_g \cdot (u_{sg} - u_{tf})} = f(\Psi); \quad \Psi = Re_p^{0,725} \left(\frac{\rho_s - \rho_g}{\rho_g} \right) \cdot \sqrt{1,15 \frac{(u_{sg} - u_{tf})^2}{g \cdot d_p}} \quad (3.54)$$

Examinînd figura 3.7 se constată că există o corelație geometrică de tipul celei din ecuația (3.52b). Folosind un set de șapte valori citite pe dreapta propusă în literatură s-a obținut expresia:

$$\frac{K^*}{\rho_g \cdot (u_{sg} - u_{tf})} = 0,08993 \cdot 10^{-4} \cdot \Psi^{1,048} \quad (3.54a)$$

avînd un coeficient de corelație 0,999, o valoare a testului F

11644 și o abatere standard $\pm 0,031$. In tabelul 3.13 se pot urmări

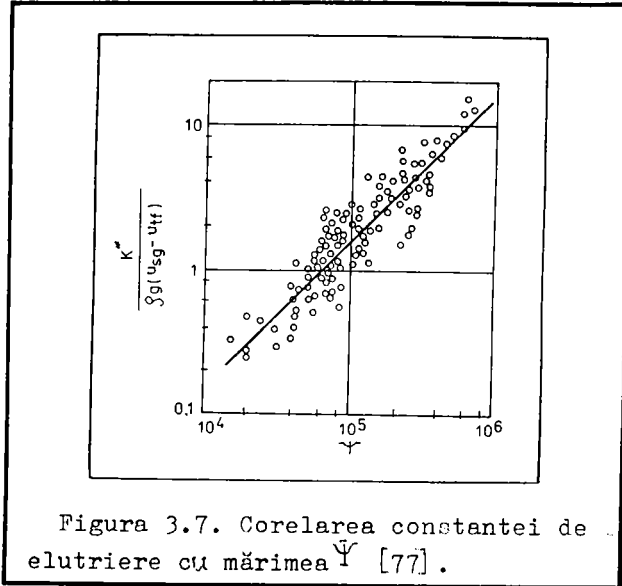


Figura 3.7. Corelarea constantei de elutriere cu mărimea Ψ [77].

și alte caracteristici ale acestei corelări statistice.

Tabelul 3.17 Corelarea caracteristicilor fizice pentru punctul

A. Caracteristici fizice		B. Caracteristici	
	1		2
NUMAR	11644	NUMAR	11644
REGIO	11.261762291552	REGIO	11.261762291552
REZIDIU	1.004071311443	REZIDIU	1.004071311443
TOTAL	11.261762291552	TOTAL	11.261762291552

VERIFICAREA			
Punctul	X	Ydat	Ycalc.
1	20000	0.2900	0.2904
2	40000	0.6000	0.6006
3	60000	0.7200	0.9187
4	100000	1.5500	1.5296
5	200000	3.4000	3.2672
6	400000	6.4000	6.7179
7	800000	14.1000	14.0711

Explicitînd ecuația (3.54a) se obține:

$$K^* = f_{rr} \cdot (u_{sg} - u_{tf}) \cdot 8,993 \cdot 10^{-6} \cdot \Psi^{1,048} \quad (3.54b)$$

Deoarece în literatură s-au utilizat unități c.g.s. s-a făcut trecerea la unități S.I.:

- pentru mărimea Ψ :

$$\left[\frac{m^3}{s} \right] = \left[\sqrt{\frac{cm \cdot s^2}{s \cdot cm \cdot cm}} \right] \cdot \frac{1}{10} \left[\sqrt{\frac{s}{m}} \right];$$

- pentru constanta de elutriere se constată că primii doi termeni conduc la unitățile de măsură necesare $[M \cdot L^{-2} \cdot T^{-1}]$; prin urmare constanta numerică este dimensională avînd dimensiunile Ψ^{-1} .

se obține astfel ecuația (3.55) din tabelul 3.14.

Tabelul 3.14 Relații pentru calculul constantei de elutriere

Nr	Relația de calcul	Condiții de utilizare	Observații
1	$\left(\frac{u_{sg} - u_{tf}}{d_p}\right)^2 \frac{\eta_g}{g} c_R \cdot 10 \quad (3.53)$	$10^{-2} < Re_p < 0.6$; $c_R = \exp(-4.725 + 1.204 \ln(Re_p) + 0.09818 (\ln Re_p)^2)$ $0.6 < Re_p < 10^2$; $c_R = 0.08396 \cdot Re_p^{1.257}$	$Re_p = \frac{u_{sg} \cdot d_p \cdot \rho_g}{\eta_g}$
2	$8.226 \cdot 10^{-5} \rho_g \cdot (u_{sg} - u_{tf}) \cdot \Psi^{1.048} \quad (3.55)$	$10^4 < \Psi < 10^6$	$\Psi = Re_p^{0.725} \frac{\rho_p \cdot \rho_g}{\eta_g} \sqrt{\frac{(u_{sg} - u_{tf})^2}{g \cdot d_p}}$

Deoarece relațiile (3.53) și (3.55) conduc practic la aceleași valori pentru constanta de elutriere și pornesc de la aceleași proprietăți fizice (a se vedea exemplul 2, p. 322 din 1), se poate considera preferabilă ecuația (3.55) datorită domeniului mare de utilizare și unei relative simplități.

3.4. Stabilirea parametrilor hidrodinamici ai stratului fluidizat.

Pentru caracterizarea din punct de vedere hidrodinamic a stratului fluidizat s-a elaborat un program de calcul pe baza elementelor prezentate în această secțiune.

În figura 3.8 se prezintă schema logică de principiu a acestui program, denumit HIDRO-2.

Datele de intrare se referă la:

- aparatul în care se realizează fluidizarea: diametrul și înălțimea;

- particulele fluidizate: densitatea, fracția de goluri, diametrul minim și cel maxim;

- agentul de fluidizare: densitatea și viscozitatea.

Rezultatele se prezintă sub formă de tabel (care include și datele de intrare) și se referă la:

- viteza minimă de fluidizare, u_{mf} , calculată pentru diametrul maxim al particulelor fluidizate;

- viteza maximă de fluidizare, u_{tf} , calculată pentru diametrul minim al particulelor fluidizate;

- viteza minimă acceptabilă a gazului prin placa perforată;

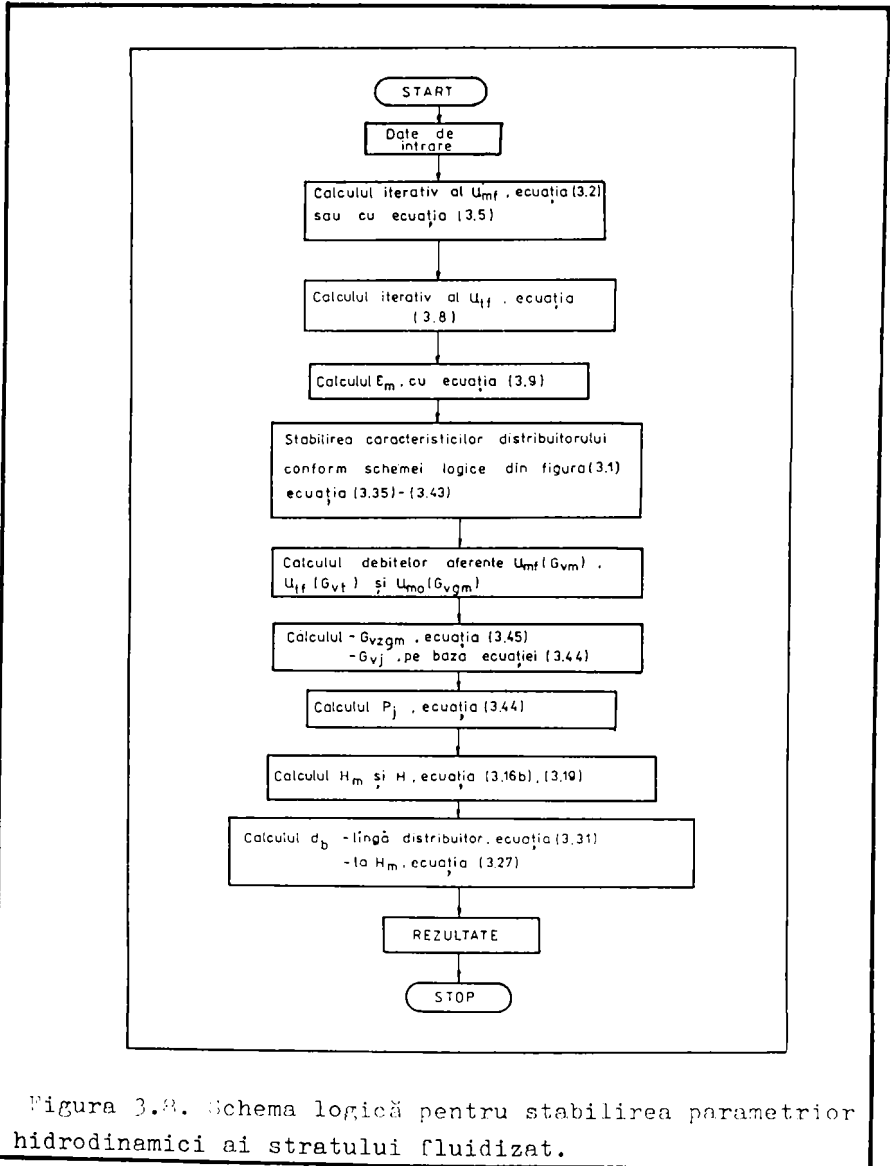
- " " " " " pentru eliminarea

zonelor moarte deasupra distribuitorului;

- fracția de goluri la fluidizarea minimă;

- debitele de gaz aferente vitezelor calculate;

- înălțimile stratului fluidizat la fluidizare minimă și maximă;
- diametrul bulelor de gaz la diverse înălțimi;
- unele caracteristici ale distribuitorului tip placă perforată utilizat.



Programul de calcul (al cărui text este prezentat în anexă) este utilizat în cadrul aplicației 3, pentru calculul parametrilor hidrodinamici ai straturilor fluidizate din ansamblul RCSP-GSP.

4. DEZACTIVAREA SI REGENERAREA CATALIZATORILOR.

Intreaga viață a unui catalizator, începînd cu modul de obținere și continuînd cu cel de utilizare, influențează evoluția activității acestuia. Modificarea activității catalizatorilor eterogeni are loc mai ales prin reacții în stare solidă.

În cadrul acestui capitol, după o prezentare a cadrului general al problemei dezactivării catalizatorilor eterogeni se examinează:

- dezactivarea rapidă prin depunere de coxs, pentru care se propune un model matematic, verificat cu date experimentale;
- unele aspecte privind conducerea unui proces catalitic, propunîndu-se un model matematic simplu pentru determinarea momentului în care este necesară regenerarea catalizatorului în vederea maximizării producției.

4.1. Dezactivarea catalizatorilor.

Modurile de dezactivare a catalizatorilor datorate reacțiilor în stare solidă pot fi clasificate astfel [78] :

- dezactivări fără schimbarea compoziției globale a catalizatorului, prin:
 - tranziții de fază;
 - segregări de faze;
 - reacții între fazele solide;
- dezactivări cu schimbarea compoziției catalizatorului, prin:
 - reacții cu faza gazoasă;
 - reduceri, oxidări, formări de carburi metalice;
 - pierderea componentei active;
 - formarea de compuși cu impuritățile depuse;
- dezactivări prin procese complexe datorate:
 - desfășurării simultane a unei reacții chimice în stare solidă și a unei schimbări de structură (textură);
 - desfășurării simultane a două sau mai multe reacții chimice în stare solidă.

Originile practice ale dezactivării sau îmbătrînirii catalizatorilor sînt legate adesea de defecte privind fabricația catalizatorului, modul de introducere a acestuia în reactor, activarea catalizatorului și/sau pornirea procesului chimic, accidente de operare a procesului chimic, regenerarea catalizatorului [78].

4.1.1. Tipuri de dezactivare a catalizatorilor.

În cazul reacțiilor catalitice gaz-solid se pot distinge, pentru scopuri practice, următoarele clase principale de dezactivări ale catalizatorilor [79] :

- a) dezactivarea chimică;
- b) " termică;
- c) " mecanică.

a) Micșorarea activității indusă printr-o schimbare chimică se poate manifesta ca:

- inhibare a activității datorată adsorbției reversibile a unui compus chimic din mediul de reacție;
- otrăvirea catalizatorului prin adsorbția ireversibilă, depunerea pe, sau reacția cu catalizatorul a unui compus chimic din mediul de reacție; după natura compusului se poate distinge autootrăvirea (cu intermediari, produși de reacție sau chiar cu reactanți) și otrăvirea (cu impurități);
- restructurarea suprafeței active prin reacția cu un compus chimic din mediul de reacție;
- blocarea fizică a porilor catalizatorului de către un compus chimic din mediul de reacție.

b) Scăderea activității determinată de variații de temperatură este dificil de separat de dezactivarea chimică și poate avea loc prin:

- sinterizarea catalizatorului;
- restructurarea catalizatorului;
- alierea metalelor sau segregarea aliajelor din compoziția catalizatorului;
- volatilizarea unor componente (metale) ai catalizatorului;
- diferite interacțiuni metal-supratinduse termic.

Toate aceste căi sînt sensibile față de mediul chimic al reacției catalitice.

c) Dezactivarea mecanică este dependentă de condițiile de lucru și legată de unele fenomene privind dezactivarea chimică și cea termică; are loc în principal prin:

- aglomerarea particulelor de catalizator cauzată, de exemplu, de unele depuneri pe particule;
- fracturarea particulelor de catalizator cauzată de apariția unor tensiuni superficiale mari în porii catalizatorului în cazul condensării accidentale a unor lichide în particulele de catalizator;

- mărunțirea particulelor de catalizator datorată mișcării rapide și coliziunii particulelor în stratul fluidizat.

4.1.2. Durata de viață a catalizatorilor.

Durata de viață a unui catalizator este determinată de performanța sa globală, adică de cât de complet și selectiv realizează transformarea chimică dorită. Din punct de vedere al duratei de viață se pot distinge catalizatori cu viață:

- lungă, de ordinul anilor;
- medie, " " lunilor;
- scurtă, " " orelor.

Pentru primele două categorii de durate de viață se poate utiliza un singur aparat - RCSF, pe când o durată scurtă de viață a catalizatorului impune folosirea unui ansamblu RCSF-GSF.

Proprietățile esențiale ale unui catalizator utilizat în RCSF se referă la [80]:

- a) asigurarea unei stări de fluidizare stabilă;
- b) viteza de reacție (conversie), ce depinde de:
 - activitatea intrinsecă a catalizatorului (redată cantitativ prin relații de tipul ecuației (2.59));
 - stabilitatea chimică fizică sau dimensională a catalizatorului;
 - transferul de masă în particula de catalizator;
 - otrăvirea catalizatorului în mediul de reacție;
- c) selectivitatea catalizatorului;
- d) înlocuirea sau regenerarea ușoară (dacă are o durată de viață medie sau scurtă).

Aceste proprietăți sînt influențate în mod diferențiat de o serie de factori:

- modul de preparare a catalizatorului (formularea acestuia);
- pretratarea catalizatorului (dacă este necesară) în vederea maximizării suprafeței active și asigurării stabilității catalizatorului;
- mărimea particulelor de catalizator și a porilor;
- condițiile de operare (temperaturi, presiuni, concentrații);
- vitezele de curgere a gazului prin stratul fluidizat și dimensiunile RCSF;
- pierderile prin elutriere datorate mărunțirii particulelor de catalizator;
- accidentele de operare a procesului chimic;

- condițiile de regenerare a catalizatorului.

În cazul utilizării industriale, durata de viață a catalizatorului poate fi limitată prin oricare din cerințele (a) - (d), mai curînd prin deteriorarea catalizatorului decît prin pierderea activității catalitice [80].

În cazul catalizatorilor avînd durată de viață medie sau scută utilizați în RCSF, motivele reducerii duratei de viață nu sînt legate direct de pierderea activității catalitice (intrinsecă), ci mai ales de:

- înrăutățirea transferului de masă prin murdărirea ("fouling") particulelor, de exemplu prin depunere de carbon (coxs);
- pierderea selectivității;
- pierderile de catalizator prin elutriere ca urmare a mărunțirii particulelor.

Dintre aceste fenomene se examinează în continuare scăderea activității datorată dezactivării rapide prin coxsare.

4.2. Dezactivarea rapidă a catalizatorilor prin coxsare.

În multe procese catalitice eterogene dezactivarea are loc prin depunere de coxs pe suprafața particulelor de catalizator. Fenomenul a fost abordat destul de timpuriu prin corelații empirice [8]. S-au cercetat apoi modalitățile de coxsare în funcție de compoziția amestecului de reacție și de compoziția catalizatorului; s-a constatat că depunerile de carbon apar ca urmare a unor reacții secvențiale (de exemplu reacții Diels-Alder), care duc la precursori ciclici ai coxsului [82,83]. S-au efectuat, de asemenea, numeroase cercetări [84,85] ale fenomenului de coxsare completată cu abordări cantitative riguroase [86,87].

Ca și în cazul altor procese naturale, sînt posibile și în cazul dezactivării rapide a catalizatorilor prin coxsare două abordări:

- o abordare analitică, proprie, adecvată fenomenului studiat;
- o abordare fenomenologică, bazată pe comportarea de ansamblu și comparații cu alte fenomene avînd manifestări asemănătoare.

4.2.1. Abordarea analitică a dezactivării catalizatorilor prin coxsare.

În ultimul deceniu s-au accentuat preocupările de obținere a unor modele matematice pentru descrierea dezactivării catalizatorilor prin depunere de coxs [24,86,87]. S-au constituit două direcții principale de descriere a evoluției activității catalizatorilor:

- în funcție de timpul de operare a procesului catalitic, $a(t)$;
- " " " conținutul de cocs al catalizatorului, $a(c_c)$.

În ambele modalități, descrierea dezactivării se face utilizând activitatea normată a catalizatorului:

$$a = \frac{\text{activitatea curentă}}{\text{activitatea inițială, maximă sau intrinsecă}} \quad (4.1)$$

În tabelul 4.1 se prezintă câteva relații propuse în literatură [24] pentru descrierea evoluției în timp a activității catalitice în cazul dezactivării prin cocsare:

Tabelul 4.1. Relații pentru descrierea dezactivării prin cocsare

Nr	Funcția de activitate $a(t)$	Derivata față de timp	Identificatorul
1	$1 - \alpha t$	$-\alpha$	(4.2)
2	$\exp(-\alpha t)$	$-\alpha a(t)$	(4.3)
3	$1/(1 + \alpha t)$	$-\alpha \cdot [a(t)]^2$	(4.4)
4	$\alpha \sqrt{t}$	$\alpha / (2\sqrt{t})$	(4.5)
5	$1/(1 + \alpha t)^N$	$-\alpha \cdot N[a(t)]^{(1+N)}$	(4.6)

Referitor la cele două direcții de abordare enumerate mai sus se pot face următoarele aprecieri:

- o relație pentru dezactivare de tipul $a(t)$ prezintă avantajul de a permite stabilirea nivelului de activitate a catalizatorului în orice moment de desfășurare a procesului, pe când o relație de tipul $a(c_c)$ necesită utilizarea cel puțin a încă unei relații ce stabilește concentrația cocsului în catalizator;

- descrierea activității printr-o relație de tipul $a(t)$ - de exemplu una din cele prezentate în tabelul 4.1 - este posibilă doar pentru condiții de operare stabile și constante; aceasta deoarece dezactivarea depinde în mod evident și de condițiile de operare; în cazul utilizării unei relații de tipul $a(c_c)$ evoluția condițiilor de operare ar putea fi reflectată de evoluția concentrației de cocs;

- utilizarea relațiilor de tipul $a(c_c)$ conduce la expresii implicite pentru descrierea dezactivării și care necesită o utilizare iterativă.

Determinarea experimentală a evoluției cantității de cocs depusă pe catalizator pentru o mare varietate de condiții de lucru la scară industrială este relativ dificilă.

Concluziile abordărilor cantitative ale proceselor de formare a cocsului și respectiv de dezactivare a catalizatorilor prin cocsare sînt [24,87]:

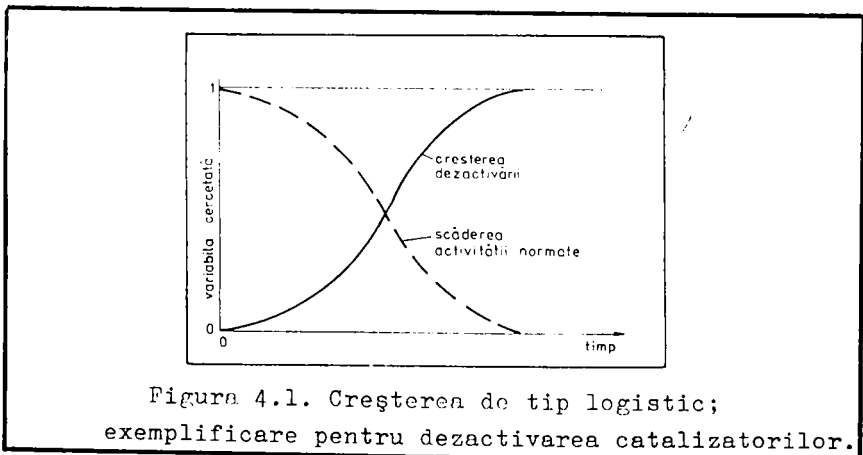
- dezactivarea este dependentă de condițiile de reacție și de compoziția locală a amestecului de reacție;

- cunoașterea conținutului de cocs este importantă, deoarece dezactivarea depinde de acesta;
- totuși dezactivarea pentru reacția principală și cocsarea nu au expresii identice.

Avînd în vedere cele prezentate, în cadrul tezei s-a optat pentru utilizarea unor relații explicite de tipul $a(t)$. Acestea sînt oricum valabile pentru condiții de lucru bine precizate, sau care se modifică într-un domeniu relativ restrîns - ca în cazul simulării funcționării unui reactor industrial. Acest mod de abordare a condus la expresii simple, explicite pentru calcularea activității catalizatorului. Dispunînd de un mare număr de astfel de expresii, obținute pentru diferite condiții de lucru, se poate apoi exprima o dependență a parametrilor din aceste expresii de condițiile de operare.

4.2.2. Abordarea fenomenologică a dezactivării catalizatorilor prin cocsare.

Examinîndu-se cîteva seturi de date experimentale privind dezactivarea prin cocsare a unor catalizatori [88,89] s-a constatat că evoluția activității se prezintă sub forma unor curbe "S". Aceasta a condus, printr-o abordare fenomenologică, la ideea că dezactivarea prin cocsare este un proces de tip logistic. Evoluția proceselor logistice este prezentată în figura 4.1 și se caracte-



alizează prin aceea că pornind de la un nivel scăzut, acestea se dezvoltă din ce în ce mai accelerat, pînă cînd, atingînd un nivel ridicat (punctul de inflexiune al curbei "S"), dezvoltarea devine tot mai lentă, tinzînd asimptotic către un nivel de saturație, maxim posibil.

Modelele de tip logistic au fost investigate mai ales în legătură cu activitățile de prognoză tehnologică [90,91]. În literatură se citează numeroase modele ce descriu creșteri de tip logistic, cum sînt:

- modelul Bertalanffy:

$$X(t) = X^*(1 - A \cdot \exp(-B \cdot t)) \quad (4.7)$$

- modelul Prais:

$$X(t) = X^* \exp(-A/(t + B)) \quad (4.8)$$

- modelul Solla Price:

$$X(t) = X^*/(1 - \exp(A - B \cdot t - C \cdot y_0 \cdot e)) \quad (4.9)$$

- modelul Pyatt:

$$X(t) = X^* \frac{1 + \exp(-\beta(1 + \lambda)t)}{1 + [\exp(-\beta(1 + \lambda)t)]/\lambda} \quad (4.10)$$

- modelul Roos-Szelinski:

$$X(t) = X^*/(1 + A \cdot \exp(-B \cdot t + C \cdot y(t))) \quad (4.11)$$

În ecuațiile (4.7) - (4.11) s-au folosit următoarele notații:

$X(t)$ este valoarea variabilei cercetate la momentul t ;
 X^* " " maximă, de saturație, a variabilei cercetate;
 A, B, C, y_0, β și λ sînt parametri ai modelelor;
 $y(t)$ este o funcție de ajustare.

Dintre modelele prezentate, s-a reținut, pe baza unei analize comparative, folosind date experimentale privind dezactivarea catalizatorilor în reacția de metanare [88] și în cea de conversie a metanolului [89], modelul Pyatt [92].

Transpus în termeni de activitate normată, cu valori în domeniul $[0,1]$ și pentru a reprezenta evoluția activității la o creștere de tip logistic a dezactivării, modelul Pyatt se scrie astfel:

$$a(t) = 1 - \frac{1 + \exp(-\beta(1 + \lambda)t)}{1 + [\exp(-\beta(1 + \lambda)t)]/\lambda} \quad (4.12)$$

În figurile 4.2 - 4.4 se prezintă rezultatele unor comparații statistice între valorile experimentale ale activității catalizatorului în reacția de metanare [88] și valorile calculate cu modele de tip Pyatt avînd parametrii specificați în abscisă și ordonată. Pentru fiecare punct (pereche de valori β și λ) se prezintă abaterea medie și abaterea standard, exprimate procentual, între valorile experimentale și cele calculate. Variantele de model Pyatt utilizate pentru comparații diferă de ecuația (4.12)

prin introducerea unei constante la numitor. Ecuațiile folosite pentru calculele care au condus la reprezentările din figurile 4.2 - 4.4 sînt:

$$a(t) = 1 - \frac{1 + \exp(-\beta(1 + \lambda) t)}{1 + [\exp(-\beta(1 + \lambda) \cdot t)] / (\lambda \cdot 1)} \quad (4.13)$$

$$a(t) = 1 - \frac{1 + \exp(-\beta(1 + \lambda) t)}{1 + [\exp(-\beta(1 + \lambda) \cdot t)] / (\lambda \cdot 0,5)} \quad (4.14)$$

$$a(t) = 1 - \frac{1 + \exp(-\beta(1 + \lambda) \cdot t)}{1 + [\exp(-\beta(1 + \lambda) \cdot t)] / (\lambda \cdot 2)} \quad (4.15)$$

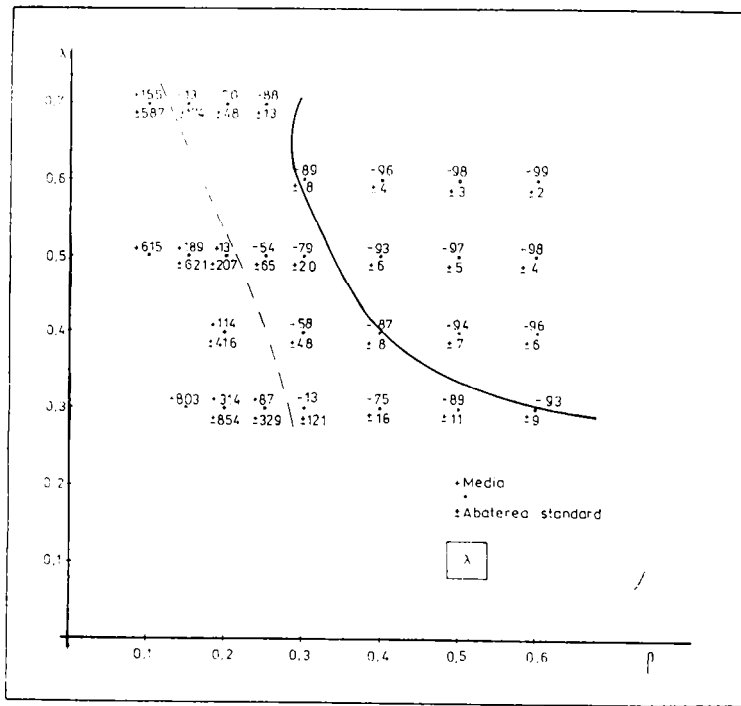


Figura 4.2. Comparație statistică între valorile experimentale ale activității catalizatorului și valorile calculate cu relația (4.13).

Avînd în vedere domeniul mai mare de posibilități situat între curbele ce delimitează zona de abatere standard 10% și abatere medie 10%, s-a reținut relația (4.14) pentru descrierea procesului de dezactivare a catalizatorilor prin cocsare.

Pentru a determina valorile parametrilor β și λ într-un caz dat (compoziție a catalizatorului, condiții de lucru), trebuie de fapt

Figura 4.3.
Comparație
statistică
între valorile
experimentale
ale activității
catalizatorului
și valorile
calculate cu
relația (4.14)

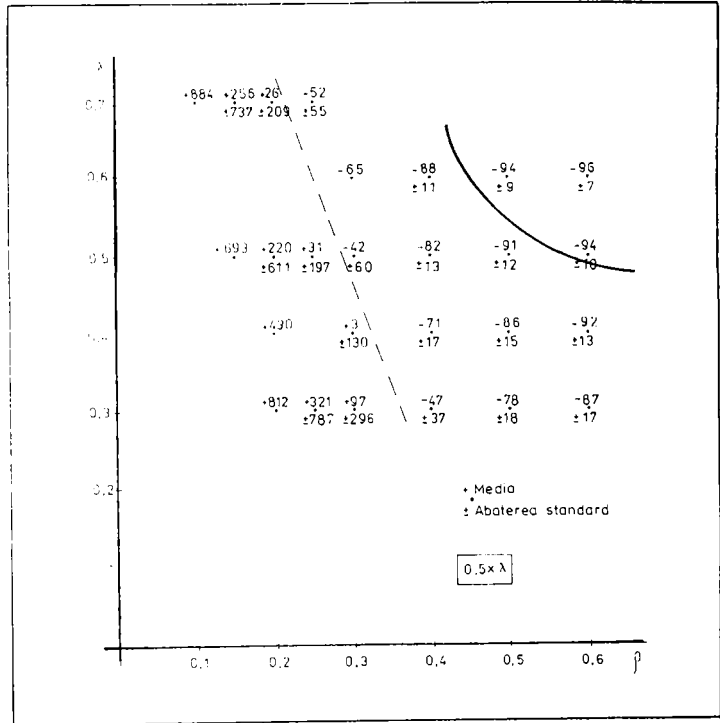
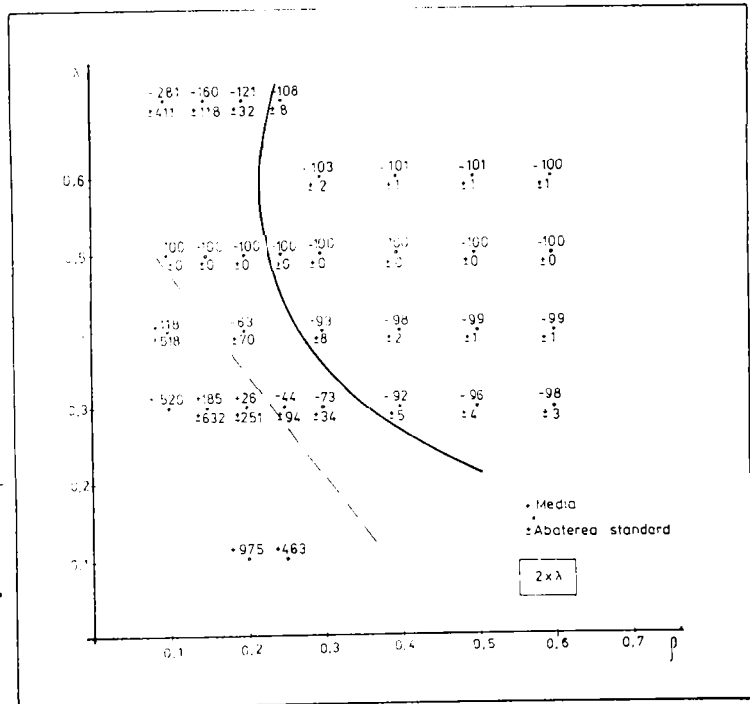


Figura 4.4.
Comparație
statistică
între valorile
experimentale
ale activității
catalizatorului
și valorile
calculate cu
relația (4.15).

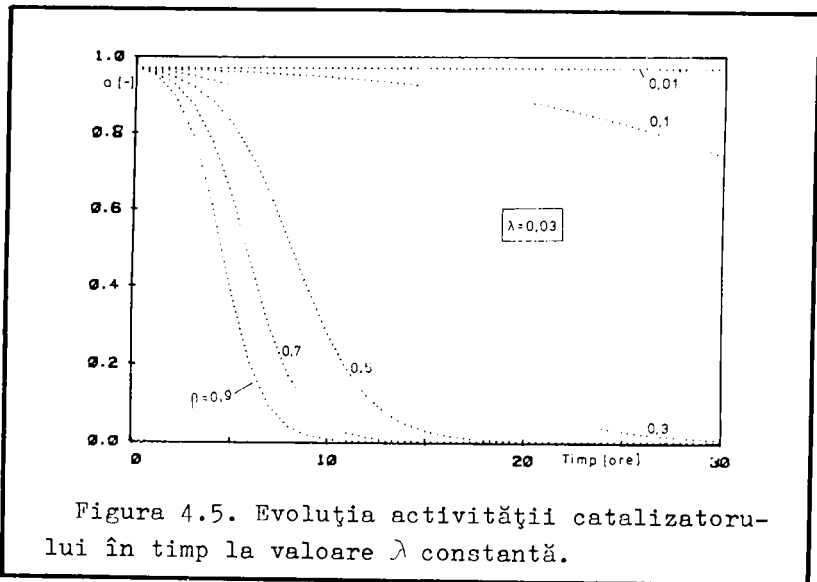


rezolvată problema găsirii unei curbe din suprafața $a=f(\beta, \lambda, t)$ care ajustează datele experimentale privind cazul respectiv.

În figurile 4.5 - 4.8 sînt redată reprezentări grafice ale suprafeței $a(\beta, \lambda, t)$ corespunzătoare ecuației (4.14) și anume:

- reprezentări bidimensionale ale evoluției în timp a activității normale pentru diferite valori ale unuia din parametri, β sau λ , celălalt avînd o valoare constantă;

- reprezentări tridimensionale ale evoluției activității normale - curbe de nivel - pentru o valoare constantă a unuia dintre parametri, ceilalți variînd pe întregul domeniu investigat.



Aceste reprezentări grafice subliniază flexibilitatea modelului și sînt utile pentru a stabili, prin comparații grafice cu datele experimentale disponibile, domeniile de valori plauzibile pentru parametrii β și λ în fiecare caz particular.

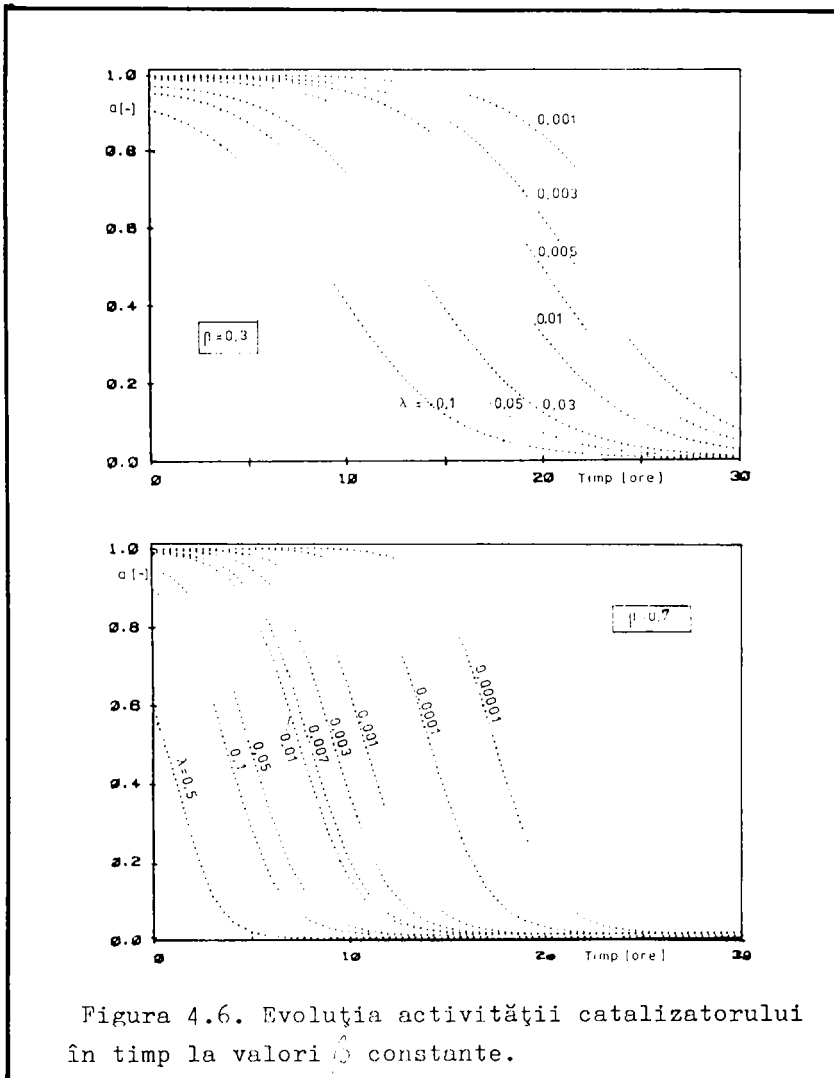
Problema determinării valorilor parametrilor β și λ s-a rezolvat în mod pragmatic, elaborîndu-se un program conversațional, DEZCCT, de investigare a suprafeței de răspuns $a(\beta, \lambda, t)$ pentru domenii plauzibile de valori ale parametrilor modelului.

Această abordare a condus, în cazul datelor experimentale privind reacția de metanare [88] la valorile parametrilor:

$$\lambda = 0,071$$

$$\beta = 0,53$$

Aceste valori înlocuite în ecuația (4.14) conduc la:



$$a(t) = 1 - \frac{1 + \exp(-0,53 \cdot (1 + 0,071) t)}{1 + 2 \cdot [\exp(-0,53 \cdot (1 + 0,071) \cdot t)] / 0,071} \quad (4.16)$$

sau, efectuînd calculele:

$$a(t) = \frac{27,169 \cdot \exp(-0,5676 t)}{1 + 28,169 \exp(-0,5676 \cdot t)} \quad (4.17)$$

Acest model descrie evoluția activității catalizatorului în timp cu o precizie foarte bună. Așa cum se poate vedea în tabelul 4.2, abaterea medie este de +0,21%, iar abaterea standard de $\pm 1,42\%$.

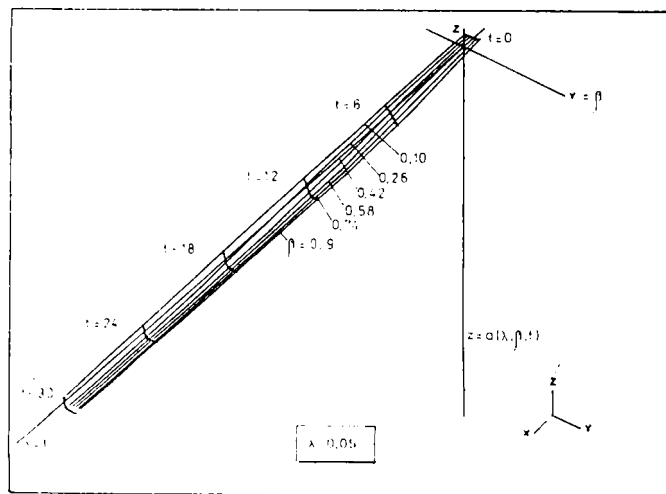
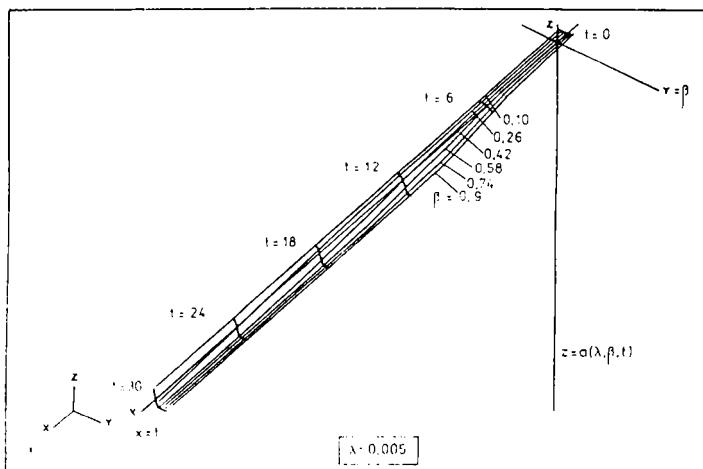


Figura 4.7. Reprezentări tridimensionale ale evoluției activității catalizatorului la valori λ constante.

Relațiile (4.16) sau (4.17) descriu fenomenul de dezactivare corect și pe întreg intervalul de valori ale activității normale, spre deosebire de alte modele propuse în literatură [88,93], așa cum se poate observa și în figura 4.9.

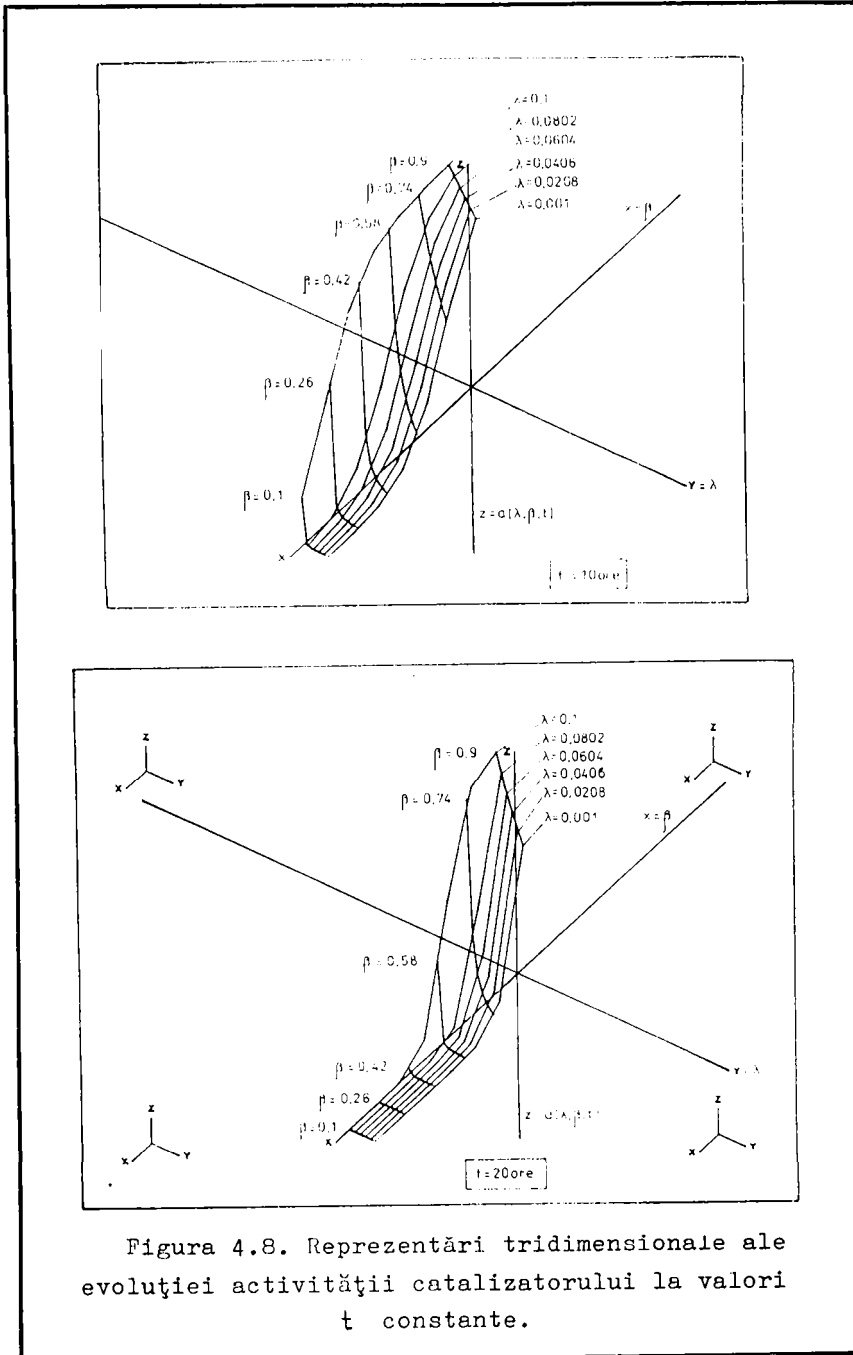


Figura 4.8. Reprezentări tridimensionale ale evoluției activității catalizatorului la valori t constante.

Modelul de tipul (4.14) a fost testat cu bune rezultate pe un număr de seturi de date experimentale privind dezactivarea catalizatorilor de conversie a metanolului.

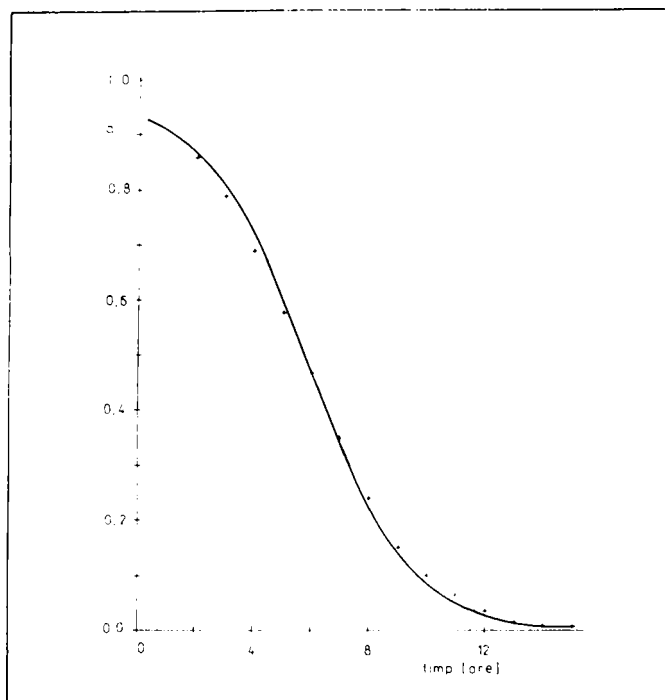


Figura 4.9. Reprezentare comparativă a datelor experimentale, marcate "+", și a valorilor calculate în reacția de metanare [88].

Tabelul 4.2 Comparatia statistica între datele experimentale privind activitatea catalizatorului în reacția de metanare [88] și valorile calculate cu relația (4.16)

Temp (h)	Valoarea experimentală	Valoarea calculată	Diferența	Abatererea standard
2	0,3600	0,3703	+0,0103	+1,20
3	0,2900	0,3000	+0,0100	+1,24
4	0,4900	0,2010	+0,0310	+4,11
5	0,5300	0,6004	+0,0704	+6,21
6	0,4700	0,4207	-0,0503	-4,06
7	0,3500	0,3501	-0,0001	-0,49
8	0,2400	0,2268	-0,0132	-5,81
9	0,1500	0,1428	-0,0072	-4,80
10	0,1000	0,0864	-0,0136	-13,54
11	0,0650	0,0510	-0,0139	-11,50
12	0,0340	0,0228	-0,0112	-17,91
13	0,0163	0,0120	-0,0043	+4,42
14	0,0068	0,0027	+0,0029	+43,06
15	0,0013	0,0055	+0,0042	+326,27

Diferența medie, % = 2,052
 Abatererea standard, % = 1,4131

4.3. Regenerarea catalizatorilor.

Dezactivarea catalizatorilor poate fi, așa cum s-a arătat, un proces reversibil.

Pentru catalizatorii avînd durată mare de viață, înlocuirea sau regenerarea unei încărcături de catalizator nu pune, de regulă, probleme din punct de vedere economic (cost, durată) și nici tehnic (se poate efectua în afara RCSF).

În cazul unui catalizator avînd durată medie de viață, determinarea timpului de utilizare a catalizatorului între două înlocuiri sau regenerări succesive are o importanță deosebită pentru conducerea procesului chimic, mai ales din punct de vedere economic și va fi abordată în secțiunea 4.3.1.

În cazul catalizatorilor cu durată mică de viață se impune utilizarea unui ansamblu RCSF-GSF; pentru acest caz aspectele mai importante se referă, pe de o parte la procesul de regenerare ca atare (prezentat în secțiunea 4.3.2), iar pe de altă parte la stabilirea unor caracteristici de circulație ale ansamblului RCSF-GSF (prezentată în capitolele 5 și 6).

4.3.1. Determinarea duratei optime de utilizare a catalizatorului.

În conducerea unui proces chimic ce folosește un catalizator cu durată medie de viață, prezintă interes determinarea momentului la care înlocuirea sau regenerarea catalizatorului devine cea mai avantajoasă din punct de vedere economic.

Criteriile de optimizare a duratei de utilizare a catalizatorului se pot referi atît la nivelul producției obținute pe o perioadă mare de timp, cît și la alte aspecte cum sînt costul unității de produs și cheltuielile cu regenerarea sau înlocuirea catalizatorului.

În continuare se prezintă o metodă de stabilire a momentului în care trebuie regenerat sau înlocuit catalizatorul, astfel încît să se obțină o producție maximă pe o perioadă mare de timp [94]. Metoda are la bază o abordare a conducerii procesului chimic pornind de la principiile programării dinamice.

Productivitatea unui proces chimic, care folosește catalizator cu activitate variabilă în timp, $p(t)$, determină producția

obținută într-un interval de timp T astfel:

$$P(T) = \int_0^T p(t) \cdot dt \quad (4.18)$$

Se consideră, pentru comparație, două durate ale perioadei de funcționare a catalizatorului între înlocuiri sau regenerări succesive, T_1 și T_2 . Producțiile cumulate, obținute într-un interval mare de timp Θ , sînt $P(T_1) \Theta/T_1$ și $P(T_2) \Theta/T_2$. Perioada de funcționare a catalizatorului de durată T_1 este mai avantajoasă dacă:

$$P(T_1) \frac{\Theta}{T_1} > P(T_2) \frac{\Theta}{T_2} \quad (4.19)$$

sau, introducînd relația (4.18) și simplificînd cu Θ :

$$\frac{\int_0^T p(t) \cdot dt}{T_1} > \frac{\int_0^T p(t) \cdot dt}{T_2} \quad (4.20)$$

Durata optimă, $\bar{\tau}$, a perioadei de funcționare a catalizatorului este aceea pentru care:

$$\frac{\int_0^{\bar{\tau}} p(t) \cdot dt}{\bar{\tau}} = \max\left(\frac{\int_0^T p(t) \cdot dt}{T}\right) \quad (4.21)$$

adică, $\bar{\tau}$ este soluția ecuației:

$$\frac{d}{d\bar{\tau}} \left(\frac{\int_0^{\bar{\tau}} p(t) \cdot dt}{\bar{\tau}} \right) = 0 \quad (4.22)$$

Derivînd se obține:

$$\frac{\bar{\tau} \cdot p(\bar{\tau}) - \int_0^{\bar{\tau}} p(t) \cdot dt}{\bar{\tau}^2} = 0 \quad (4.23)$$

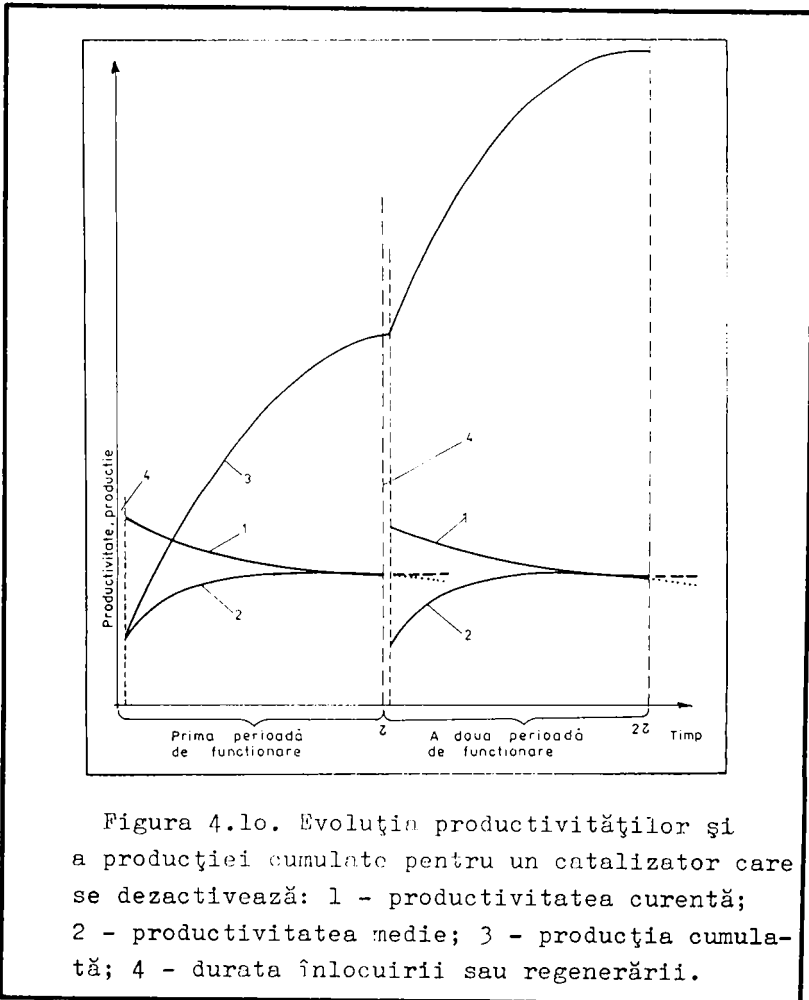
Intrucît, din considerente de natură economică, durata perioadei de funcționare a catalizatorului nu poate fi nulă, adică $\bar{\tau} > 0$, ecuația (4.23) se mai poate scrie:

$$p(\bar{\tau}) = \frac{\int_0^{\bar{\tau}} p(t) \cdot dt}{\bar{\tau}} = \frac{P(\bar{\tau})}{\bar{\tau}} = \bar{p}(\bar{\tau}) \quad (4.24)$$

Aceasta înseamnă că durata optimă $\bar{\tau}$ a perioadei de funcționare a catalizatorului, din punct de vedere al maximizării producției, este aceea la sfîrșitul căreia productivitatea curentă a procesului, $p(\bar{\tau})$ devine egală cu productivitatea medie pe durata perioadei de

funcționare $\bar{p}(\tau)$. Altfel spus, în momentul înlocuirii sau regenerării catalizatorului productivitate medie a procesului este maximă și egală cu productivitatea instantanee a acestuia.

Evoluția mărimilor implicate în relațiile (4.18) și (4.24), productivitatea instantanee $p(t)$, productivitatea medie $\bar{p}(t)$ și producția cumulată $P(t)$, este reprezentată în figura 4.10.



- Concluziile aplicării metodei, cu unele dezvoltări [94], sînt:
- decizia privind schimbarea sau regenerarea catalizatorului vizează momentul în care productivitatea medie ajunge la valoarea productivității curente, care are tendință de scădere;
 - zona maximului productivității medii este destul de plată, existînd timp suficient pentru pregătirea și organizarea activităților legate de înlocuirea sau regenerarea catalizatorului;
 - datele necesare se obțin din rapoartele de producție, iar calculele sînt simple, după cum se poate vedea în aplicația 2.

4.3.2. Regenerarea catalizatorilor dezactivați prin depunere de cocs.

Uzual, catalizatorii dezactivați prin cocsare se regenerează prin arderea cocsului cu aer sau cu aer diluat cu abur ori cu un gaz inert [95]. Regenerarea constă deci în reacții gaz-solid, subiect ce iese din sfera de cuprindere a prezentei lucrări. Totuși, deoarece se examinează și ansamblul RCSF-GSF, este necesară și o scurtă prezentare a acestei probleme.

Informațiile esențiale privind regenerarea catalizatorilor cocsați se referă la reacția dintre cocs și oxigen. În structurile de tipul grafitului (analoage cu cele ale depunerilor de cocs pe catalizatori [82,83]), un atom de carbon ocupă o suprafață de $0,04 \text{ nm}^2$; astfel, un strat monoatomic de carbon depus pe un catalizator utilizat în RCSF industriale va conduce la cca. 5% greutate la fiecare $100 \text{ m}^2/\text{g}$ suprafață de catalizator [95].

Numeroase studii experimentale efectuate pe diferiți catalizatori [96 - 101], au arătat că viteza de combustie a cocsului depus pe catalizatori este descrisă de relația:

$$v_R = 1,9 \cdot 10^8 \cdot \exp(-157/RT) \cdot p_{O_2} \cdot c_c \quad (4.25)$$

valabilă în domeniul concentrațiilor de cocs $c_c < 6\%$ masă față de catalizator. Energia de activare cel mai frecvent raportată în literatură este de cca. 146 kJ/mol .

De asemenea, studiile experimentale [100,102] au arătat că prezența unor metale (Cr,Pt), chiar și în urme, accelerează de câteva ori viteza reacției de ardere a cocsului, iar regenerarea catalizatorului cocsat se poate desfășura și la temperaturi sub 400°C .

Pentru concentrații mai mari de cocs, viteza reacției de regenerare nu mai este de ordinul întâi față de presiunea oxigenului și de concentrația cocsului. Aceasta deoarece intervin limitări legate de difuzia oxigenului în pori și de ecranarea straturilor de atomi de carbon depuse succesiv.

Pe baza unor informații din literatură [56a, 103], s-a reținut ca fiind justificată ipoteza simplificatoare că GSF poate fi tratat ca un reactor cu amestecare perfectă în care se desfășoară o reacție de ordinul întâi avînd viteza descrisă de relația (4.25), iar recuperarea activității catalizatorului este funcție numai de durata de staționare a particulelor în stratul fluidizat.

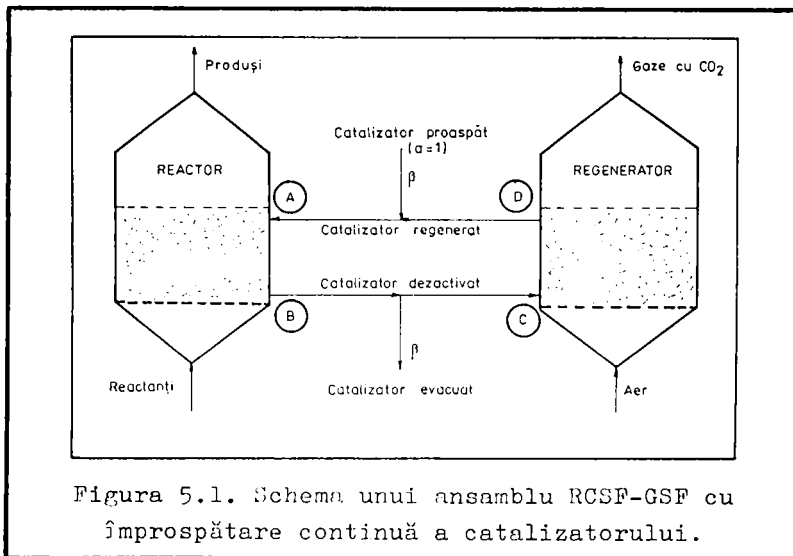
5. ANSAMBLUL REACTOR-REGENERATOR.

Cel mai important aspect ce trebuie examinat în vederea simulării funcționării unui sistem de circulație RCSF-GSF se referă la determinarea nivelului activității catalizatorului în reactor.

Consumurile energetice legate de circulația catalizatorului în ansamblul RCSF-GSF pot fi calculate numai cunoscând amplasarea celor două aparate, modalitățile concrete de transport al catalizatorului și caracteristicile distribuitoarelor de gaz.

5.1. Activitatea catalizatorului în ansamblul RCSF-GSF.

Operarea continuă a unui RCSF în condițiile dezactivării rapide a catalizatorului necesită înlocuirea continuă a catalizatorului dezactivat cu unul activ. De regulă se regenerează catalizatorul dezactivat și se utilizează din nou. Această modalitate de lucru impune folosirea a două aparate: RCSF și GSF între care se stabilesc fluxuri de catalizator, așa cum se arată în figura 5.1.



Deoarece în fiecare aparat pot avea loc pierderi de catalizator (prin antrenare și elutriere) sau poate apare necesitatea înlocuirii (continue) a unei părți din catalizator, este necesară introducerea continuă a unui debit de catalizator proaspăt în sistem.

Se consideră că atât în RCSF cât și în GSF faza emulsionată a stratului fluidizat are o circulație cu amestecare perfectă.

În cadrul ansamblului RCSF-GSF în care trebuie examinat nivelul activității catalizatorului se pot distinge următoarele poziții importante:

(A) - intrarea în reactor; activitatea catalizatorului în acest punct depinde de nivelul de activitate recuperată în regenerator și de cantitatea de catalizator proaspăt introdus în circuit (β);

(B) - ieșirea din reactor și deci nivelul activității în reactor; activitatea catalizatorului depinde aici, în condiții de lucru specificate, de timpul de staționare a particulelor în reactor și de activitatea la intrarea în reactor;

(C) - intrarea în regenerator; activitatea catalizatorului în acest punct este, desigur în medie, aceeași ca la ieșirea din reactor, dar debitul de catalizator este mai mic, datorită evacuării unei fracții β din acesta;

(D) - ieșirea din regenerator și deci nivelul activității în regenerator; activitatea catalizatorului depinde aici, în condiții de lucru specificate, de timpul de staționare a particulelor în regenerator și de vârsta acestora în sistem.

În prezentarea de mai sus s-au luat în considerare ipotezele simplificatoare:

- activitatea catalizatorului recirculat nu suferă modificări pe circuitele dintre cele două aparate;
- durata transportului catalizatorului între cele două aparate este neglijabilă.

Problema importantă pentru utilizarea unui ansamblu RCSF-GSF este, desigur, determinarea nivelului de activitate (medie) a catalizatorului în RCSF, respectiv în punctul (B). Aceasta deoarece activitatea catalizatorului în reactor poate influența selectivitatea procesului chimic, influențează nivelul conversiei reacțanților, iar împreună cu masa catalizatorului din reactor determină performanțele procesului chimic.

Există câteva posibilități de stabilire a nivelului activității catalizatorului într-un ansamblu RCSF-GSF. Acestea se bazează pe:

- soluționarea problemei ținându-se cont de DS medii ale catalizatorului în fiecare din cele două aparate;
- soluționarea problemei pe baza bilanțului populațiilor de particule de catalizator, luându-se în considerare anumite funcții de distribuție a activității;
- soluționarea prin metoda stocastică, examinându-se un număr

de particule de catalizator ce parcurg sistemul staționând durate aleatoare în fiecare din cele două aparate.

În fiecare din cele trei posibilități de abordare se urmărește cuprecădere stabilirea nivelului activității catalizatorului în RCSF, nivel care însă nu este independent în cadrul ansamblului RCSF-GSF.

5.2. Tipuri de dezactivare a catalizatorului în ansamblul RCSF-GSF.

În cadrul proceselor de dezactivare și regenerare repetate ale catalizatorului într-un ansamblu RCSF-GSF, se pot distinge două modalități de dezactivare, și anume:

- dezactivarea reversibilă sau temporară;
- " ireversibilă sau permanentă.

Procesele de dezactivare reversibilă se referă la pierderea de activitate recuperabilă prin regenerarea catalizatorului. Dezactivarea recuperabilă se consideră, de regulă [10⁴ - 10⁶], ca fiind dependentă numai de timpul θ de staționare a particulelor de catalizator în RCSF. Dependența considerată în literatură este de forma unei funcții exponențiale simple:

$$R(\theta) = \exp(-k_R \cdot \theta) \quad (5.1)$$

Această dependență este, în realitate, în cazul dezactivării prin depunere de cocs, o funcție complexă de tip logistic - relația (4.14) - așa cum s-a arătat în capitolul 4.

Recuperarea activității catalizatorului se consideră, de asemenea, dependentă numai de timpul α de staționare a particulelor de catalizator în GSF. Dependența considerată în literatură [10⁴ - 10⁶], este de forma unei funcții exponențiale:

$$G(\alpha) = 1 - \exp(-k_G \cdot \alpha) \quad (5.2)$$

Procesele de dezactivare ireversibilă sau permanentă se referă la pierderea de activitate nerecuperabilă prin regenerarea catalizatorului. Conform clasificării din secțiunea 4.1.1, aceste procese au loc atât prin dezactivare chimică (otrăvire, restructurarea suprafeței active sau blocarea centrilor activi), cât mai ales prin dezactivare mecanică (aglomerarea particulelor, fracturarea sau mărunțirea acestora). Uzual [10⁴ - 10⁶], dezactivarea permanentă este descrisă printr-o funcție de timp, avînd domeniul de valori [0,1]:

$$K(t) = - \exp(p \cdot t) \quad (5.3)$$

În acest caz timpul t se referă la durata de staționare a

particulelor de catalizator în ansamblul RCSF-GSF, sau altfel spus la vârsta particulelor.

În literatură [7,104,106], se consideră că cele două tipuri de dezactivare a catalizatorului, temporară și respectiv permanentă sînt independente între ele. Fiecare depinde, în condiții de lucru precizate, numai de timpii θ și respectiv t menționați mai sus.

5.3. Calculul analitic al activității medii a catalizatorului pe baza DDS ale particulelor de catalizator.

Metoda vizează determinarea activităților medii ale catalizatorului în RCSF și GSF pe baza DS medii ale particulelor de catalizator în cele două aparate și a cineticilor proceselor de dezactivare și regenerare.

Calculul activităților medii în RCSF și respectiv în GSF pentru cazul general: cinetici de dezactivare temporară, permanentă și de regenerare exponențiale (relațiile (5.1) - (5.3)), și circulație R-ideală a catalizatorului în fiecare aparat, conduce la relațiile din tabelul 5.1.

Tabelul 5.1. Relații pentru calculul nivelului activității medii a catalizatorului într-un ansamblu reactor-regenerator [104]

Condițiile	Activitatea în reactor	Activitatea în regenerator
-fără dezactivare permanentă	$\frac{1}{t_R} \int_0^\infty F(\theta) \int_0^\infty R(\theta \cdot t_R) T'_R(t_R) dt_R d\theta \quad (5.4)$	$\frac{1}{t_G} \int_0^\infty H(\alpha) \int_0^\infty G(\alpha \cdot t_G) T'_G(t_G) dt_G d\alpha \quad (5.5)$
-cu dezactivare permanentă	$\frac{1}{t_R} \left[(1-\beta) \bar{K}_R \int_0^\infty F(\theta) \int_0^\infty R(\theta \cdot t_R) T'_R(t_R) dt_R d\theta + \right. \\ \left. \beta \bar{K}_{Rf} \int_0^\infty R(t_R) T'_R(t_R) dt \right] \quad (5.6)$	$\frac{1}{t_G} \cdot \bar{K}_G \int_0^\infty H(\alpha) \int_0^\infty G(\alpha \cdot t_G) T'_G(t_G) dt_G d\alpha \quad (5.7)$
	$\bar{K}_R = \int_0^\infty F'(t) \int_0^\infty K(t \cdot t_R) T'_R(t_R) dt_R dt \quad (5.6a)$	$\bar{K}_G = \int_0^\infty F'(t) \int_0^\infty K(t \cdot t_G) T'_G(t_G) dt_G dt \quad (5.7a)$
	$\bar{K}_{Rf} = \int_0^\infty K(t_R) T'_R(t_R) dt_R \quad (5.6b)$	

în care s-au folosit următoarele notații specifice;

$F(\theta)$ este funcția de distribuție a vîrstelor particulelor de catalizator în alimentarea RCSF;

$\mathcal{F}(t)$ - fracția de particule intrate în sistem la timpul t sau mai devreme, care au ieșit din GSF;

$\mathcal{F}'(t)$ - derivata în raport cu timpul a lui $\mathcal{F}(t)$;

$H(\alpha)$ - funcția de distribuție a vîrstelor particulelor de catalizator în alimentarea GSF;

$\mathcal{H}(t)$ - fracția de particule intrate în sistem la timpul t sau mai devreme, care au ieșit din RCSF;

- $\mathcal{H}'(t)$ - derivata în raport cu timpul a lui (t) ;
 $T'_G(t_G)$ - funcția de distribuție a DS în GSF;
 $T'_R(t_R)$ - " " " " " " " RCSF;

Timpul mediu de staționare a particulelor de catalizator într-un aparat se determină ca raportul între numărul total de particule din aparat, N și numărul de particule circulate continuu între cele două aparate, n , sau ca raportul între volumul fazei emulsionate a stratului fluidizat, V și debitul de catalizator transportat între cele două aparate, v :

$$\bar{t} = N/n = V/v \quad (5.8)$$

Probabilitatea de ieșire a unei particule din aparat este:

$$\lambda = 1/\bar{t} \quad (5.9)$$

Ecuatiile generale din tabelul 5.1 au fost soluționate în literatură [104,105], pentru cazul particular al cineticilor din relațiile (5.1) - (5.3) și pentru valori egale ale timpilor medii de staționare în cele două aparate, respectiv ale probabilităților de ieșire a particulelor ($\bar{t} = \bar{t}_G = \bar{t}_R$, $\lambda = \lambda_G = \lambda_R$). S-au obținut soluțiile din tabelul 5.2 folosind notațiile:

$$t'_G = \frac{\lambda}{(k_G + p + \lambda)} ; t'_P = \frac{\lambda}{p + \lambda} ; t'_R = \frac{\lambda}{(k_R + p + \lambda)} \quad (5.10, 11, 12)$$

Tabelul 5.2. Soluțiile analitice pentru calculul activităților medii în cazul unor relații cinetice exponențiale [104-106]

Locul	Activitatea în reactor	Activitatea în regenerator
Întrare	$\bar{a}_A = \frac{\beta + \bar{a}_C(1-\beta) \cdot (t'_P - t'_G)}{1 - t'_G t'_R(1-\beta)}$ (5.13)	$\bar{a}_C = \frac{\beta \cdot \lambda \cdot (p + \lambda)}{p^2 + 2p\lambda + \beta\lambda^2}$ (5.15)
Ieșire	$\bar{a}_B = \bar{a}_A \cdot t'_R$ (5.14)	$\bar{a}_D = \frac{\bar{a}_A - \beta}{1 - \beta}$ (5.16)

S-a demonstrat că soluționarea analitică a ecuațiilor generale din tabelul 5.1 este imposibilă pentru cinetici de dezactivare și regenerare mai complexe [107].

Ecuatiile din tabelul 5.2 sînt folosite în capitolul 6 pentru verificarea modelului de simulare a evoluției activității catalizatorului într-un ansamblu RCSF-GFS.

Este de remarcat că ecuațiile (5.13) și (5.15) au fost reproduse, în mod consecvent, în literatură [7,105,106] într-o formă eronată.

5.4. Calculul analitic al activității medii a catalizatorului pe baza bilanțului populațiilor de particule de catalizator.

Aplicarea metodei are în acest caz la bază ecuația bilanțului unei populații de particule de catalizator avînd activitatea a , într-un aparat cu amestecare perfectă [108,109]:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial a} \left[f \frac{da}{dt} \right] = \bar{\tau} \cdot (f_i - f) \quad (5.17)$$

unde: f este densitatea populației de particule cu activitatea a ;
 f_i " " " " " " " "
 la intrare.

Pentru un aparat cu circulație R-ideală operat în stare staționară și alimentat cu particule de catalizator de activitate uniformă relația (5.17) devine:

$$\frac{d}{da} \left(f \frac{da}{dt} \right) = -\bar{\tau} \cdot f \quad (5.18)$$

În aplicarea acestei metode de calcul la un ansamblu RCSF-GSF s-au luat în considerare numai dezactivarea recuperabilă și regenerarea activității descrise în general prin ecuații de forma [107]:

$$\frac{da}{dt} = k_R \cdot a^n \quad \text{pentru dezactivarea în RCSF} \quad (5.19)$$

$$\frac{da}{dt} = k_G \cdot (1 - a)^m \quad \text{" recuperarea activității în GSF} \quad (5.20)$$

Reținînd cinetici de ordinul întâi pentru aceste procese, ecuațiile devin:

$$\frac{da}{dt} = k_R \cdot a \quad (5.21)$$

$$\frac{da}{dt} = k_G (1 - a) \quad (5.22)$$

Înlocuind aceste relații în ecuația (5.18) se obține:

$$\text{- pentru RCSF} \quad \frac{d}{da} (f_R \cdot k_R \cdot a) = \bar{\tau}_R (f_G (1 - \beta) - f_R) \quad (5.23)$$

$$\text{- pentru GSF} \quad \frac{d}{da} (f_R \cdot k_G (1 - a)) = \bar{\tau}_G (f_R - f_G) \quad (5.24)$$

f_R și f_G fiind funcțiile de distribuție a activității particulelor în RCSF și în GSF.

După o serie de transformări și introducerea probabilității de ieșire a unei particule din aparat, definită prin relația (5.9),

se ajunge la ecuațiile:

$$- \text{ pentru RCSF } \frac{d}{da}(a \cdot f_R) - \frac{\lambda_R}{k_R} f_R + \frac{\lambda_R}{k_R}(1 - \beta) f_G = 0 \quad (5.25)$$

$$- \quad " \quad \text{GSF } \frac{d}{da}(f_G - a f_G) + \frac{\lambda_G}{k_G} f_G - \frac{\lambda_G}{k_G} f_R = 0 \quad (5.26)$$

Acest sistem nu poate fi rezolvat prin metode analitice uzuale. Ca și în alte cazuri de modelare a unor procese prin metoda bilanțului populațiilor se poate obține o parte, care interesează, a soluției, prin metoda transformării momentului.

Ceea ce interesează în acest caz, este activitatea medie în reactor, \bar{a}_B și respectiv în regenerador, \bar{a}_D , care sînt momentele de ordinul întâi ale distribuțiilor de activitate a particulelor de catalizator în cele două aparate. Pentru calculul acestor activități medii s-au obținut relațiile [107]:

$$\bar{a}_B = \frac{(1 + (1 - \beta) \cdot \lambda_G/k_G) \cdot \lambda_R/k_R}{1 + \lambda_G/k_G + (1 + (1 - \beta) \lambda_G/k_G) \cdot \lambda_R/k_R} \quad (5.27)$$

$$\bar{a}_D = \frac{1 + (1 + (1 - \beta) \cdot \lambda_G/k_G) \cdot \lambda_R/k_R}{1 + \lambda_G/k_G + (1 + (1 - \beta) \lambda_G/k_G) \cdot \lambda_R/k_R} \quad (5.28)$$

care nu iau în considerare procesul de dezactivare permanentă, nerecuperabilă, a catalizatorului.

5.5. Calculul activității catalizatorului folosind metoda stocastică.

Metoda se bazează pe urmărirea comportării unui mare număr de particule de catalizator ce parcurg ansamblul RCSF-GSF. În acest caz singurele variabile aleatoare sînt duratele de staționare ale particulelor de catalizator în fiecare din cele două aparate.

Pentru un aparat cu amestecare perfectă DDS este dată de :

$$F(t) = 1 - \exp(-t/\bar{t}) \quad ; \quad 0 < t \quad (5.29)$$

Fracția de particule avînd $DS \leq t$, $F(t)$, are valori între 0 și 1 și o distribuție plată.

Pentru DS ale particulelor în RCSF și respectiv în GSF se pot calcula deci valori aleatoare, pe baza unei succesiuni de numere întîmplătoare (RN), avînd valori între 0 și 1 (prezentată în secțiunea 3.3.1) folosind relația:

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \frac{1}{1 - RN} \quad (5.30)$$

Nivelul de activitate a particulei, în urma dezactivării în RCSF sau a regenerării în GSF, se calculează apoi folosind cineticele specifice, de exemplu relațiile (5.1) - (5.3).

În fiecare din pozițiile (A), (B), (C), (D) marcate în figura 5.1 se pot apoi calcula valori medii ale activității catalizatorului ca medii aritmetice peste numărul de particule corespunzător respectivei poziții.

Spre deosebire de metodele prezentate în secțiunile 5.3 și 5.4, metoda stocastică nu impune restricții privind complexitatea relațiilor cinetice pentru dezactivare sau regenerare și permite luarea în considerare a dezactivării permanente ca limită pentru posibilitățile de recuperare a activității particulelor de catalizator.

Aspectele importante și asupra cărora trebuie reflectat sînt, în cazul aplicării acestei metode:

- numărul de particule luate în considerare;
- " " treceri ale particulelor prin sistem, sau de cicluri de calcul în care se poate atinge starea staționară de funcționare a ansamblului.

De aceste mărimi depind precizia de determinare a nivelurilor staționare de activitate a catalizatorului și modul de atingere a stării staționare în calculul activităților medii.

Această metodă se folosește în modelul de simulare din capitolul 6, unde este descrisă pe larg.

6. SIMULAREA FUNCȚIONĂRII UNUI ANSAMBLU RCSF - GSF
PENTRU DETERMINAREA NIVELULUI DE ACTIVITATE A CATALIZATORULUI.

Funcționarea ansamblului RCSF-GSF a fost descrisă calitativ în secțiunea 5.1 și ilustrată în figura 5.1.

În acest capitol se prezintă un model stocastic de simulare a evoluției activității catalizatorului bazat pe generarea unor numere întâmplătoare. Aspectele tratate sînt:

- conținutul modelului de simulare;
- exemplele de calcul utilizate;
- programul de simulare;
- prezentarea unor proprietăți ale sistemului studiat determinate prin simulări comparative.

Este de subliniat că în cadrul tratării stocastice se ia în considerare un număr N de particule care parcurg de un mare număr de ori ansamblul RCSF-GSF (sînt recirculate) în modul următor: din cele N particule, la ieșirea din RCSF o parte - J particule - corespunzînd fracției β de evacuare sînt eliminate din debitul de recirculare, iar restul de $K = N - J$ particule parcurg GSF, după care se adaugă J particule proaspete înainte de intrarea în RCSF.

6.1. Modelul matematic.

Pentru o circulație de tip R-ideal a fazei emulsionate atît în RCSF cît și în GSF, cu debitele de solide S_R și S_G , timpii medii de staționare a unei particule de catalizator în fiecare din cele două aparate, de volume V_R și respectiv V_G ale fazelor emulsionate, sînt:

$$\bar{t}_R = \frac{S_R}{V_R} \quad (6.1)$$

$$\bar{t}_G = \frac{S_G}{V_G} = \frac{(1 - \beta) \cdot S_R}{V_G} \quad (6.2)$$

Probabilitățile de ieșire a unei particule din fiecare aparat sînt:

$$\lambda_R = 1/\bar{t}_R \quad (6.3)$$

$$\lambda_G = 1/\bar{t}_G \quad (6.4)$$

Utilizând aceste mărimi se pot calcula durate individuale aleatoare de staționare ale fiecărei particule, în fiecare aparat, pentru fiecare ciclu de parcurgere a ansamblului RCSF-GSF, folosind numere întâmplătoare. Astfel, în ciclul n o particulă, având numărul de ordine i în reactor și k în regenerator are duratele de staționare:

$$t_{i,R,n} = \frac{1}{\lambda_R} \ln \frac{1}{1 - RN_{i,n}} ; i = 1, 2, \dots, N \quad (6.5)$$

$$t_{k,G,n} = \frac{1}{\lambda_G} \ln \frac{1}{1 - RN_{k,n}} ; k = 1, 2, \dots, K \quad (6.6)$$

Pe baza acestor durate de staționare se calculează vârsta fiecărei particule. În ciclul n o particulă are vârstele:

- la intrarea în RCSF:

$$v_{i,A,n} = \begin{cases} v_{k,D,n-1}; k = 1, 2, \dots, K \\ \text{particule recirculate} \\ 0 ; i = K+1, K+2, \dots, N \\ \text{particule proaspete} \end{cases} \quad (6.7)$$

- la ieșirea din RCSF:

$$v_{i,B,n} = v_{i,A,n} + t_{i,R,n} \quad (6.8)$$

- la intrarea în GSF:

$$v_{k,C,n} = v_{i,B,n} ; i=k, \text{ particule recirculate} \quad (6.9)$$

- la ieșirea din GSF:

$$v_{k,D,n} = v_{k,C,n} + t_{k,G,n} \quad (6.10)$$

Pe baza acestor DS și vârste individuale ale fiecărei particule în fiecare aparat se pot calcula în fiecare ciclu:

- duratele de staționare medii în fiecare aparat:

$$t_{R,med,n} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N t_{i,R,n} \quad (6.11)$$

$$t_{G,med,n} = \frac{1}{K} \sum_{k=1}^K t_{k,G,n} \quad (6.12)$$

- vârsta medie a particulelor în cele patru puncte importante din ansamblu:

$$v_{A,med,n} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_{i,A,n} \quad (6.13)$$

$$v_{B,med,n} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_{i,B,n} \quad (6.14)$$

$$v_{C,med,n} = \frac{1}{K} \sum_{k=1}^K v_{k,C,n} \quad (6.15)$$

$$v_{D,med,n} = \frac{1}{K} \sum_{k=1}^K v_{k,D,n} \quad (6.16)$$

Considerînd procesele de dezactivare temporară, de regenerare și de dezactivare permanentă suferite de fiecare particulă de catalizator ca fiind dependente, în condiții de lucru specificate, numai de DS ale particulei în RCSF, în GSF și de vîrsta particulei, nivelurile de activitate a acestora se calculează, pentru cinetici exponențiale simple astfel:

- la intrarea în reactor:

$$a_{i,A,n} = \begin{cases} a_{k,D,n-1} ; k = 1, 2, \dots, K ; \text{ particule} \\ \text{recirculate} \\ 1 ; i = K+1, K+2, \dots, N ; \text{ particule} \\ \text{proaspete} \end{cases} \quad (6.17)$$

- la ieșirea din RCSF:

$$a_{i,B,n} = a_{i,A,n} \cdot \exp(-k_1 \cdot t_{i,R,n}) \quad (6.18)$$

- la intrarea în GSF:

$$a_{k,C,n} = a_{i,B,n} ; k = i ; \text{ particule} \\ \text{recirculate} \quad (6.19)$$

- la evacuare:

$$a_{j,n} = a_{i,B,n} ; j = i ; \text{ particule} \\ \text{evacuate} \quad (6.20)$$

- ieșirea din GSF:

$$a_{k,D,n} = \min \begin{cases} a_{k,C,n} + 1 - \exp(-k_2 \cdot t_{k,G,n}) \\ \exp(-p \cdot v_{k,G,n}) \end{cases} \quad (6.21)$$

k_1 , k_2 , p fiind constantele de dezactivare temporară, de regenerare și de dezactivare permanentă.

Prin medierea valorilor individuale ale activităților particulelor se pot apoi calcula, în punctele importante din ansamblul RCSF-GSF, activitățile medii ale catalizatorului:

- la intrarea în RCSF:

$$\bar{a}_{A,n} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N a_{i,A,n} \quad (6.22)$$

- la ieșirea din RCSF:

$$\bar{a}_{B,n} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N a_{i,B,n} \quad (6.23)$$

- la evacuare:

$$\bar{a}_{ev,n} = \frac{1}{J} \sum_{j=1}^J a_{j,n} \quad (6.24)$$

- la intrarea în GSF:

$$\bar{a}_{C,n} = \frac{1}{K} \sum_{k=1}^K a_{k,C,n} \quad (6.25)$$

- la ieșirea din GSF:

$$\bar{a}_{D,n} = \frac{1}{K} \sum_{k=1}^K a_{k,D,n} \quad (6.26)$$

Folosind relațiile (6.1) - (6.26) și tehnica de lucru cu numere aleatoare prezentată în figura 3.5, pentru a distinge particulele evacuate de cele recirculate, se poate simula evoluția activității catalizatorului într-un ansamblu RCSF-GSF și identifica nivelul de activitate a catalizatorului în stare staționară.

6.2. Exemplele de calcul utilizate.

Pentru verificarea rezultatelor obținute în efectuarea simulărilor prin metoda de calcul analitic prezentată în tabelul 5.2 s-au utilizat datele caracteristice ale unui ansamblu RCSF-GSF dintr-o instalație industrială. Aceste date sînt prezentate astfel:

- în tabelul 6.1 caracteristicile generale (constante) ale ansamblului;
- în tabelul 6.2 caracteristicile specifice ale variantelor de calcul utilizate pentru scopuri specifice cum sînt: verificarea modelului, comparații între diferite condiții de utilizare a modelului, studierea influenței unor condiții de lucru asupra nivelului activității catalizatorului.

Tabelul 6.1 Caracteristicile generale (constante) ale ansamblului RCSF-GSF

Marimea	U.M.	RCSF	GSF	Observatii
Diametrul	m	4,5	4,75	
Înălțimea	m	1,26	4,48	
Volumul	mc	30,85	12,89	la fluxul: incip.
Debit de catalizator	mc/s	1,07	1,069	beta = 10%
Temp. med. staționară	°C	500	630	
Probabilit. de ieșire	1/s	0,0018	0,0011	
Constante de viteze	1/s	1	1,2	

Tabelul 6.2 Conținutul și pondajul ale variabilelor de calcul

Exemplul nr.	Funcția de calcul, (DS)	F. de selecție de calcul, (DS)	Nr. de particule, (DS)	Gr.
1	10	.0001	10	*
2	10	.0001	20	*
3	10	.0001	50	*
4	10	.0001	100	*
5	10	0	100	*
6	0	0	100	*
7	0	.0001	100	*
8	10	.0001	100	*
9	10	.0004	100	*
10	0	.0004	100	*

*) 0 - timpul de calcul, timp medie de staționare în RCSF și GSF.

6.3. Programul de simulare.

S-au elaborat: un program de bază, complex, REACTREG și variante pentru examinarea unor aspecte particulare ale evoluției activității catalizatorului - RG-HIST pentru influența numărului de particule luate în considerare, RG-MED pentru influența modului de calcul al activității în RCSF și în GSF, SIM-R-G1 pentru influența variației unor mărimi de intrare.

6.3.1. Descrierea programului.

Pentru claritatea descrierii se prezintă, la început, în figura 6.1 schema logică de principiu a simulării evoluției activității catalizatorului în ansamblul RCSF-GSF.

Datele de intrare sînt de natura celor prezentate în tabelele 6.1 și 6.2, iar stabilirea parametrilor rulării se referă la:

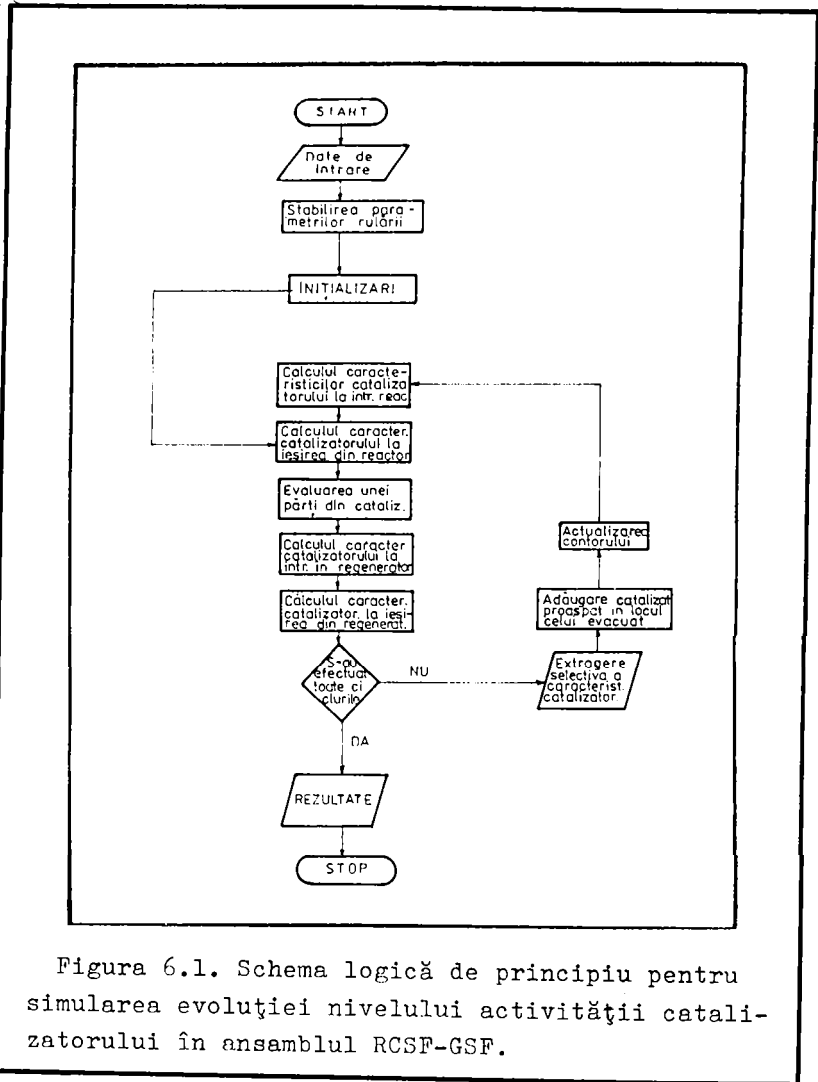
- calculul unor mărimi caracteristice ale circulației particulelor, relațiile (6.1) - (6.4);
- indicarea numărului de cicluri de calcul (recirculări) ce se vor parcurge;
- alegerea unei particule a cărei evoluție (DS, activitate, vîrstă) se va urmări pînă la evacuarea acesteia din sistem.

Blocul de inițializări conține atribuirea valorilor 1 pentru activitatea și 0 pentru vîrsta tuturor particulelor.

Urmează etapele:

- calculul caracteristicilor catalizatorului la ieșirea din RCSF în primul ciclu (DS, activități vîrste) folosind relațiile (6.5), (6.8), (6.11), (6.14), (6.18), (6.23);

- simularea evacuării unei părți din catalizator folosind o tehnică bazată pe generarea de numere aleatoare, asemănătoare cu aceea prezentată în figura 3.5;



- calculul caracteristicilor catalizatorului la intrarea în GSF (vîrste, activități) folosind relațiile (6.9), (6.15), (6.19), (6.25);

- calculul caracteristicilor catalizatorului la ieșirea din GSF (DS, vîrste, activități) folosind relațiile (6.6), (6.10), (6.12), (6.16), (6.21), (6.26);

- verificarea parcurgerii numărului de cicluri de calcul ales, avînd drept alternative încheierea simulării și extragerea rezultatelor finale, sau continuarea calculelor cu eventuala extragere a caracteristicilor catalizatorului în ciclul încheiat și actualizarea contorului de cicluri;

- 1 se referă la intrarea în RCSF;
- 2 " " " ieșirea din RCSF;
- 3 " " " intrarea în GSF;
- 4 " " " particulele evacuate;
- 5 " " " ieșirea din GSF.

(Astfel, de exemplu, A3() este vectorul activităților particulelor individuale la intrarea în GSF, iar P2 este DS medie a particulelor în RCSF).

- U se referă la particula a cărei comportare este urmărită;
- Z desemnează numerele aleatoare generate;
- subrutina 40 servește la calculul mediilor aritmetice.

Procesul de evacuare aleatoare a unor particule este reprezentat între etichetele 810-820, iar cel de extragere selectivă a rezultatelor curente în timpul simulării între etichetele 910-1010.

O rulare permite extragerea protocolului datelor de intrare, exemplificat în tabelul 6.3, a soluției analitice privind activitățile medii în starea staționară, exemplificată în tabelul 6.4,

Tabelul 6.3 Exemplu de protocol al datelor de intrare.

Mărimea	U.M.	Reactor	Regenerator
Diametrul	m	4.8000	4.7500
Înălțimea	m	4.8200	4.4800
Volumele	m ³	38.8474	34.7827
Debit solide	mg/s	0.0700	0.0630
Timele medii de staționare	s	152.1368	152.1068
Probabilitate de ieșire	1/m ²	0.0018	0.0018
Constanta de viteză		0.1000	0.1000
C-ta vitezei de detecție, perm.			0.0001
Fracția de evaluare momentară		0.0000	-

Tabelul 6.4 Soluție analitică pentru $\lambda = 0.1$.

Întoarcere reactor (inclusiv ados)	0.001700
Ieșire reactor intrare regenerator	0.002200
Ieșire regenerator	0.004200

și a evoluției vîrstelor activităților medii și DS medii pe ciclu de calcul în fiecare din punctele importante din ansamblu cu precizarea numărului de particule evacuate și respectiv recirculate, exemplificată în tabelul 6.5, în care se precizează unitățile de măsură pentru vîrste și DS.

Extragerea rezultatelor intermediare, care ilustrează evoluția caracteristicilor sistemului, în tabelul 6.5, se face după o secvență logaritmică - în ciclurile 1,2,3,...,9,10,20,30,...,90,100,

200,300,...,900,1000,etc. pentru a se putea examina mai ușor tendințele de stabilizare a mărimilor prezentate, respectiv atingerea stării staționare.

Dacă s-a urmărit o particulă de catalizator se extrage și un tabel simplu cu DS ale acesteia în cele două aparate.

Tabelul 6.5 Evoluția activității catalizatorului și a altor caracteristici.

Nr. crt	REACTOR				REGENERATOR							
	1-INTRARE Vârsta Activ [min] [-]	2-IEȘIRE DS Activ [s] [-]	4-EVACUARE No Vârsta Activ [-] [min] [-]	3-INTRARE No Vârsta Activ [-] [min] [-]	5-IEȘIRE DS Activ [s] [-]							
1	0.0	.0000	610	.00200	11	12.0	.0010	00	16.0	.0024	637	.8817
2	18.4	.8947	542	.0148	8	28.4	.0045	92	27.3	.0157	544	.8033
3	33.5	.8191	508	.0113	15	49.1	.0023	85	42.3	.0040	566	.7392
4	44.0	.7783	477	.0163	13	56.2	.0062	87	51.3	.0074	553	.7040
5	52.3	.7425	558	.0046	12	54.3	.0001	88	62.6	.0052	593	.6572
6	63.8	.6923	553	.0027	7	61.7	.0030	91	74.2	.0123	520	.6276
7	75.4	.6611	557	.0032	12	73.4	.0070	89	87.5	.0022	509	.5983
8	80.9	.6465	458	.0029	13	70.7	.0301	87	87.0	.0206	572	.5914
9	94.0	.6445	542	.0003	9	134.0	.0003	71	89.0	.0091	579	.5901
10	89.3	.6270	516	.0117	10	91.5	.0566	70	99.2	.0060	602	.5564
20	130.1	.5522	547	.0148	12	155.9	.0147	88	139.0	.0148	579	.4893
30	148.1	.5362	531	.0096	14	115.8	.0130	66	163.7	.0089	537	.4773
40	120.2	.5071	399	.0097	12	153.4	.0008	88	177.1	.0110	546	.4618
50	173.6	.5032	528	.0057	13	180.5	.0069	87	191.4	.0055	406	.4555
60	142.0	.5173	544	.0082	10	171.5	.0000	70	183.9	.0091	406	.4694
70	176.3	.5094	467	.0148	8	211.8	.0000	82	179.9	.0107	529	.4816
80	176.7	.4797	661	.0083	16	177.0	.0017	34	189.6	.0076	571	.4457
90	181.4	.4793	176	.0175	13	176.7	.0000	90	189.8	.0194	555	.4573
100	160.1	.5232	537	.0159	5	117.1	.0000	75	178.0	.0160	611	.4650
200	173.0	.5247	536	.0029	10	156.8	.0000	79	187.0	.0033	584	.4616

Tabelele 6.3, 6.4 și 6.5 au fost obținute cu exemplul 4.

6.3.2. Caracteristici ale modelului investigate prin simulare.

În vederea examinării influenței numărului de particule luate în considerare și a numărului de cicluri asupra atingerii stării staționare s-a elaborat varianta de program RG-HIST în care, spre deosebire de programul de bază:

- numărul de particule poate fi modificat de la o rulare la alta;
- se extrage la sfârșitul rulării DDS medii pe ciclu pentru primele 200 cicluri, grupate în 10 clase de frecvență;
- nu se mai poate urmări evoluția unei particule individuale.

Inercările de simulare efectuate cu acest program, pe exemplele 1 - 4, au avut drept scop determinarea condițiilor minime, număr de particule și număr de cicluri, în care se atinge, cu siguranță, starea staționară de funcționare a ansamblului RCSF-GSF. Verificarea atingerii stării staționare s-a făcut prin

calculul analitic al activităților medii, folosind relațiile (5.13) - (5.16).

Examinându-se reprezentarea comparativă din figura 6.3, se poate constata că: odată cu creșterea numărului de particule luate în considerare, devine posibilă atingerea stării staționare utilizând peste 50 particule, într-un număr de cicluri rezonabil și cu fluctuații din ce în ce mai mici ale activității medii a catalizatorului.

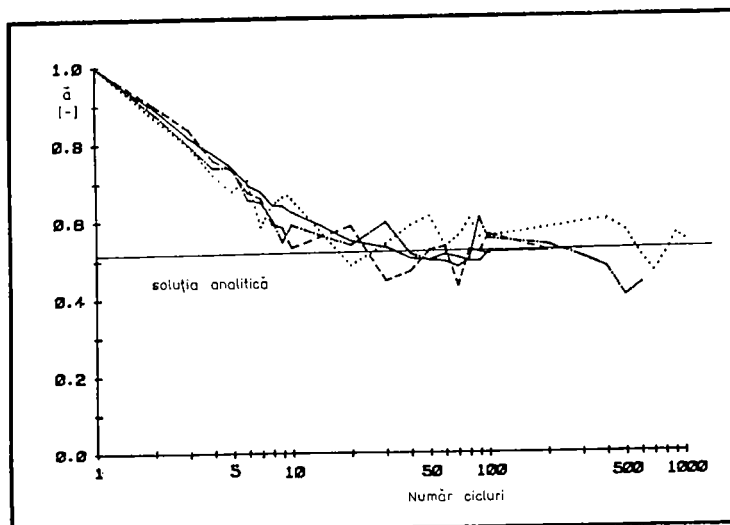


Figura 6.3. Influența numărului de particule luate în considerare în cursul simulării asupra evoluției nivelului de activitate medie a catalizatorului la intrarea în RCSF: 10 particule (exemplul 1); - · - · - 20 particule (exemplul 2); - - - - - 50 particule (exemplul 3); ——— 100 particule (exemplul 4).

În figura 6.4 se prezintă histogramele DDS medii pe ciclu în RCSF pentru primele 200 cicluri de calcul, comparativ pentru 10, 20, 50 și 100 particule luate în considerare. Se observă o îngustare marcată a domeniului de valori ale DS medii concomitent cu gruparea în jurul timpului mediu de staționare calculat analitic; DS medii au domenii de valori ce se restrâng de la $150 \div 1200$ s la $400 \div 750$ s, sau altfel exprimat de la $(550-400) + (550+650)$ s la $(550-150) + (550+350)$ s; frecvența clasei centrale crește de la 50 la 70. Aceeași evoluție favorabilă are loc și pentru DDS medii pe ciclu în GSF.

În figura 6.5 sînt reprezentate comparativ histogramele DDS

medii pe ciclu în RCSF și în GSF pentru primele 200 cicluri rezultate la simulări cu 10 și respectiv 100 particule.

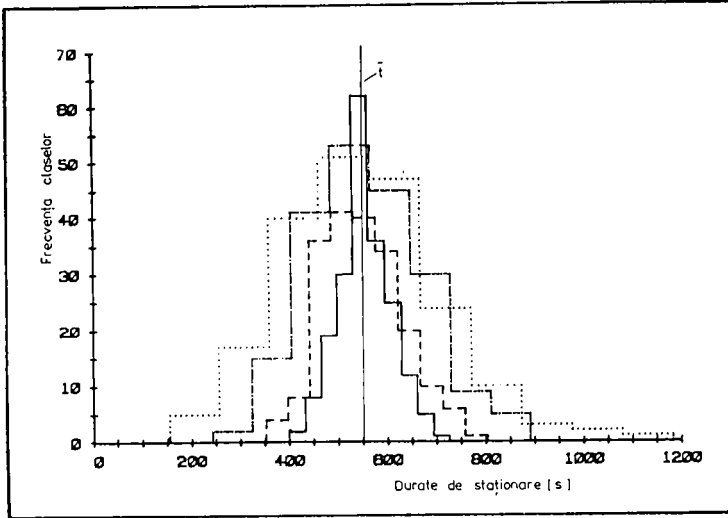


Figura 6.4. Histograme ale DS medii pe ciclu în RCSF pentru primele 200 cicluri și diferite numere de particule: 10 particule (exemplul 1); -.-.-.- 20 particule (exemplul 2); -.-.-.- 50 particule (exemplul 3); ——— 100 particule (exemplul 4).

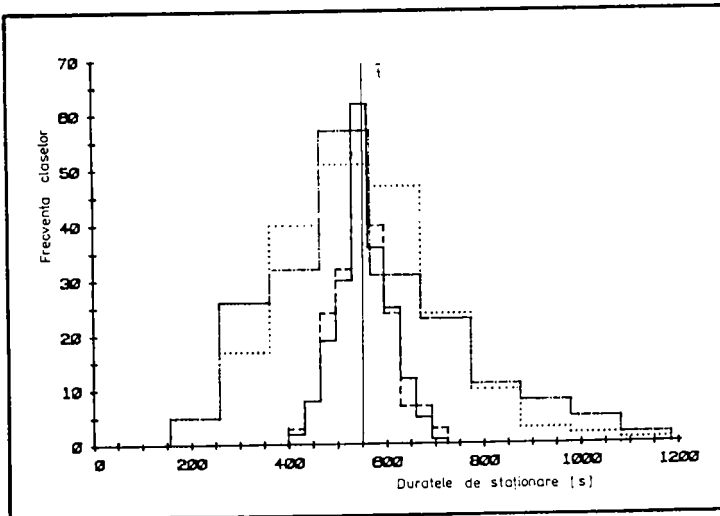
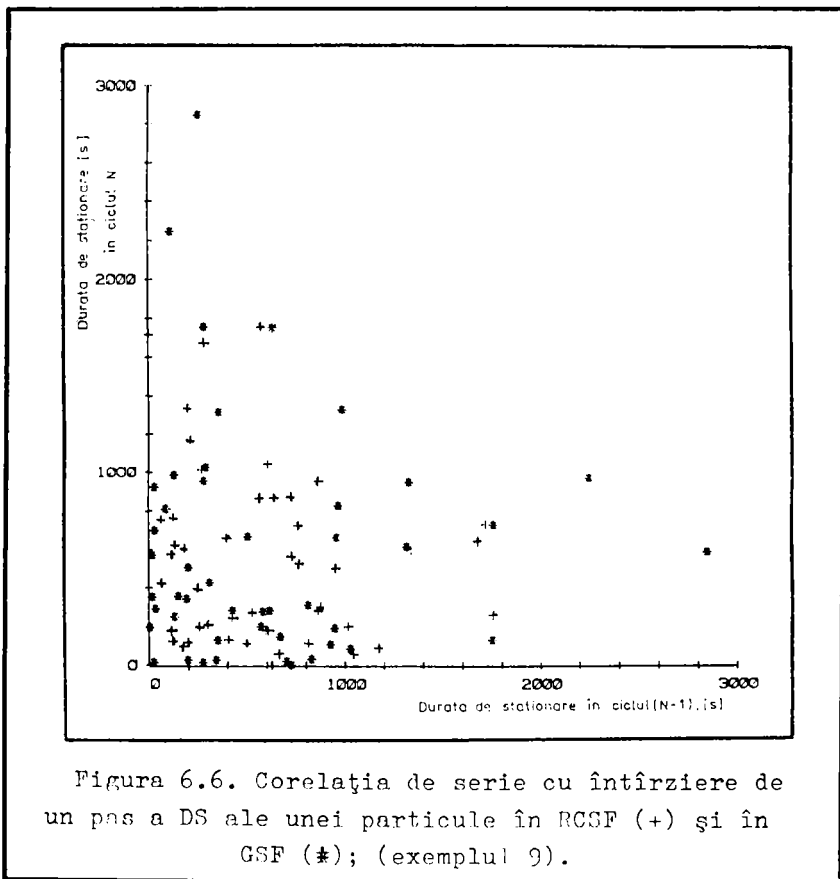


Figura 6.5. Histograme ale DS medii pe ciclu pentru primele 200 cicluri și diferite numere de particule în cele două aparate: cu 10 particule în RCSF și -.-.-.- în GSF (exemplul 1), cu 100 particule ——— în RCSF și -.-.-.- în GSF (exemplul 4).

Ca urmare se apreciază că, din punct de vedere al activității catalizatorului, starea staționară a sistemului RCSF-GSF se poate atinge utilizându-se 100 de particule și efectuându-se 200 cicluri de calcul (recirculări).

Caracterul aleator al succesiunii DS pentru o particulă individuală este ilustrat în figura 6.6 prin reprezentarea corelației de serie cu întârziere de un pas pentru primele 50 cicluri.



În vederea eventualei reduceri a duratei calculelor s-a examinat o simplificare a modelului. Simplificarea se referă la calculul activităților medii în RCSF și în GSF numai în funcție de DS medii pe ciclu în fiecare aparat, fără a se mai calcula activitățile individuale ale fiecărei particule.

Modelul matematic se modifică în felul următor:

- se renunță la ecuațiile (6.17) - (6.21);
- se înlocuiesc ecuațiile (6.22) - (6.26) cu următoarele relații:

107

$$\bar{a}_{A,n} = (\bar{a}_{D,n-1} K + (N - K)) / N \quad (6.22')$$

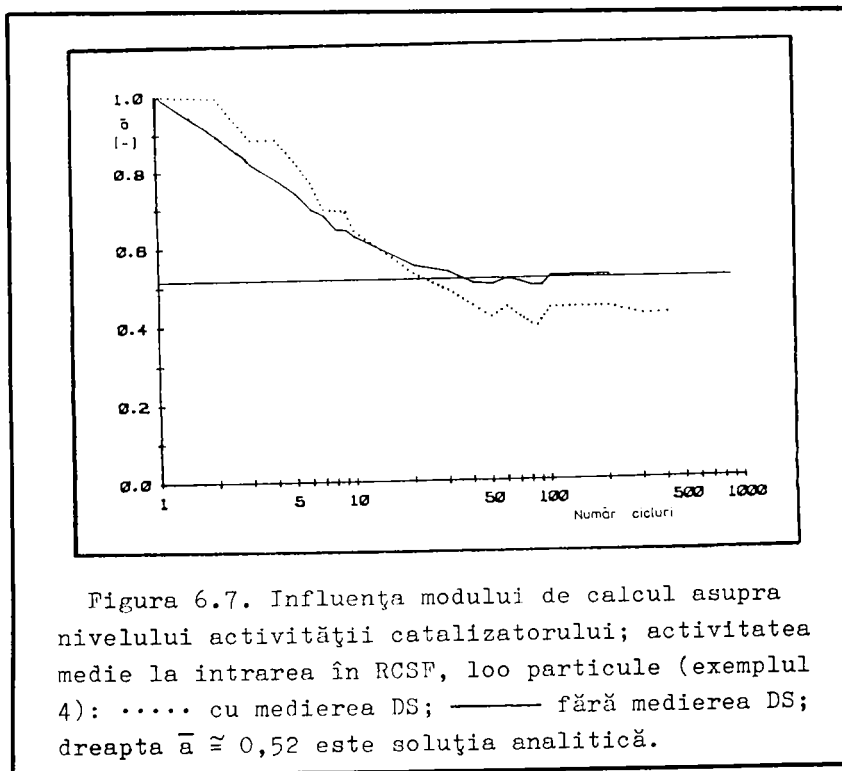
$$\bar{a}_{B,n} = \bar{a}_{A,n} \exp(-k_1 t_{R,med,n}) \quad (6.23')$$

$$\bar{a}_{ev,n} = \bar{a}_{B,n} ; \text{ particule evacuate} \quad (6.24')$$

$$\bar{a}_{C,n} = \bar{a}_{B,n} ; \quad " \quad \text{recirculate} \quad (6.25')$$

$$\bar{a}_{D,n} = \min \begin{cases} \bar{a}_{C,n} + 1 - \exp(-k_2 t_{G,med,n}) \\ \exp(-p v_{D,med,n}) \end{cases} \quad (6.26')$$

S-a elaborat o variantă de program de simulare conținând aceste modificări, RC-MED, și s-au reluat exemplele 1 - 4. În figura 6.7 se prezintă o comparație între evoluția nivelului de activitate calculată cu și fără medierea DS ale particulelor în cazul aceluiași exemplu de calcul. Situația este asemănătoare pentru toate cele patru exemple de calcul. Se poate trage



concluzia că această mediere a DS înaintea calculului activității catalizatorului nu permite reflectarea realității procesului de dezactivare-regenerare, iar varianta de model este necorespunzătoare.

6.4. Proprietăți al ansamblului determinate prin simulări comparative.

În vederea studierii influenței unor parametri ca: debitul de catalizator recirculat, fracția de evacuare-alimentare (sau de înlocuire, de împrăștiere) a catalizatorului, s-a elaborat o variantă de program, SIM-R-G1 care, spre deosebire de programul de bază, la o rulare :

- efectuează numai 200 cicluri de calcul;
- nu permite extragerea de valori caracteristice intermediare, ci doar a valorilor finale, corespunzătoare stării staționare;
- nu permite urmărirea unei particule individuale;
- ia în considerare domenii de valori pentru parametrul a cărui influență este studiată.

În continuare se prezintă influențele debitului de catalizator, a constantei de dezactivare permanentă și a fracției de împrăștiere a catalizatorului asupra nivelului de activitate a acestuia în starea staționară de funcționare a ansamblului RCSF-GSF.

6.4.1. Influența debitului de catalizator.

S-a examinat influența modificării debitului de catalizator recirculat între 0,02 și 0,1 m^3/s asupra nivelului activității catalizatorului în ansamblul RCSF-GSF. În figura 6.8 se prezintă

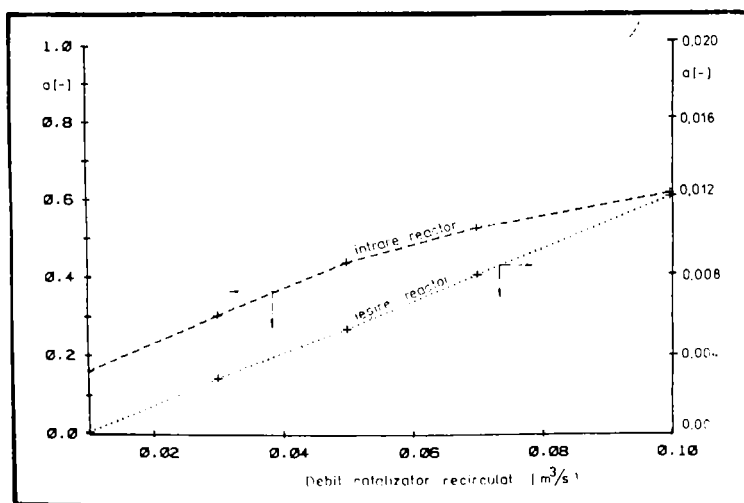
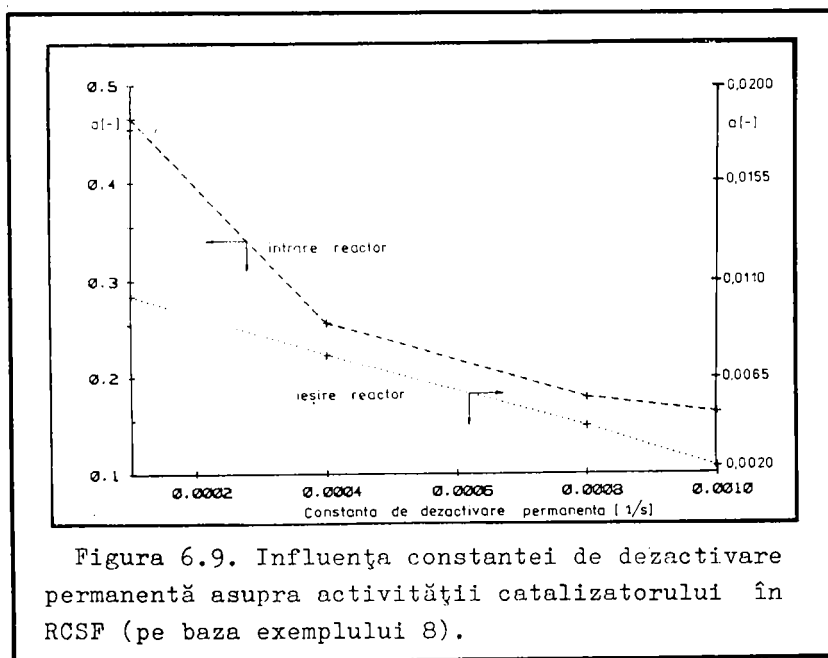


Figura 6.8. Influența debitului de catalizator recirculat asupra activității în RCSF (pe baza exemplului 8).

dependența nivelului de activitate în stare staționară la intrarea și ieșirea RCSF de debitul de catalizator recirculat. Activitatea medie variază între 0,18 și 0,60 la intrarea și între 0 și 0,012 la ieșirea RCSF. Este de notat tendința spre o valoare limită a activității cu creșterea debitului de catalizator recirculat, mai ales pentru activitatea la intrarea în reactor.

6.4.2. Influența constantei de dezactivare permanentă.

S-a examinat influența modificării valorii constantei de dezactivare permanentă pentru evidențierea importanței acestui parametru. Domeniul de valori examinat a fost $10^{-3} + 10^{-2} \text{ s}^{-1}$.



În figura 6.9 se prezintă dependența nivelului activității în stare staționară la intrarea și ieșirea RCSF de valoarea constantei de dezactivare permanentă. Activitățile medii variază între 0,47 și 0,17 la intrarea și între 0,01 și 0,002 la ieșirea RCSF. Este de notat tendința de diminuare a scăderii activității cu intensificarea procesului de dezactivare permanentă, mai ales pentru activitatea la intrarea în RCSF.

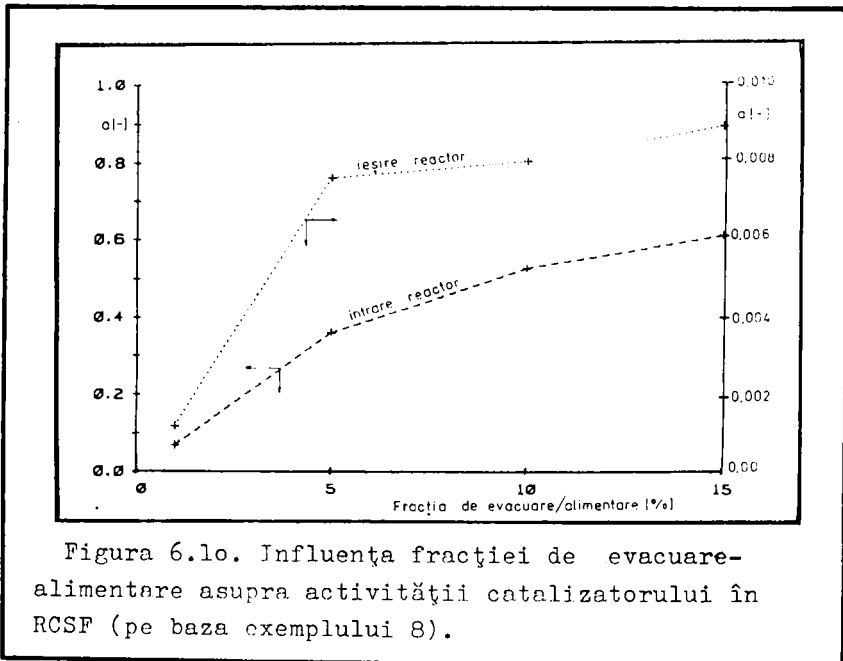
Pentru domeniul de valori ale constantei de dezactivare permanentă examinat este evident că această constantă are o mare importanță. În concluzie, se consideră că procesul de dezactivare permanentă nu poate fi ignorat la simularea funcționării unui ansamblu RCSF-GSF.

6.4.3. Influența împrespătării catalizatorului.

În cazul celor doi factori examinați anterior, modificarea valorii lor este o posibilitate, mai degrabă teoretică, în condițiile date ale unei instalații industriale.

Cu împrespătarea catalizatorului însă, situația este complet diferită: fracția de evacuare-alimentare poate fi modificată în limite largi în orice instalație. De aceea s-au examinat și se prezintă o serie de comparații pe baza rulării câtorva exemple de calcul.

În figura 6.10 se prezintă evoluția nivelului activității



în stare staționară la intrarea și ieșirea RCSF în funcție de fracția de evacuare-alimentare, în domeniul 1% + 15% din debitul de catalizator recirculat. Activitatea medie variază în domeniile 0,08 + 0,60 la intrarea și 0,001 + 0,009 la ieșirea RCSF. Se observă că, după o creștere mai accentuată a nivelurilor de activitate medie la valori mici ale fracției de evacuare-alimentare, are loc, la valori de peste 10% ale acestui parametru, o aplatizare a evoluției activității.

Pentru a evidenția mai pregnant influența acestui parametru s-au reprezentat comparativ în figurile 6.11 și 6.12 evoluțiile activității catalizatorului cu și fără împrespătarea acestuia.

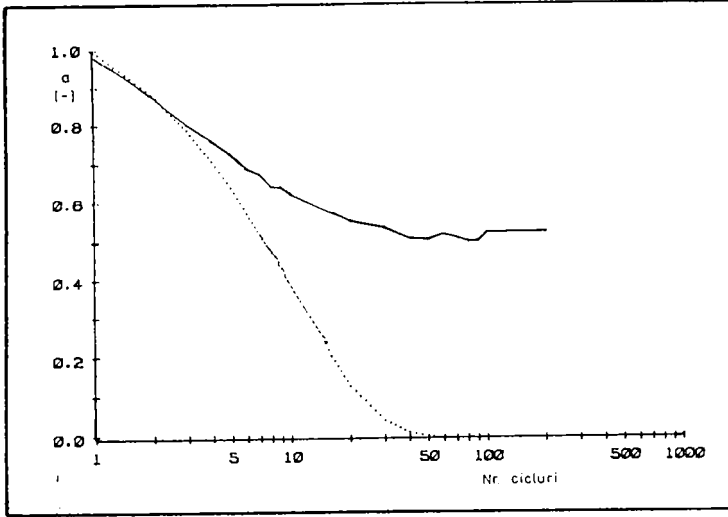


Figura 6.11. Influența împrosătării catalizatorului asupra activității la intrarea în RCSF: fără împrosătare (exemplul 7); — cu împrosătare (exemplul 4).

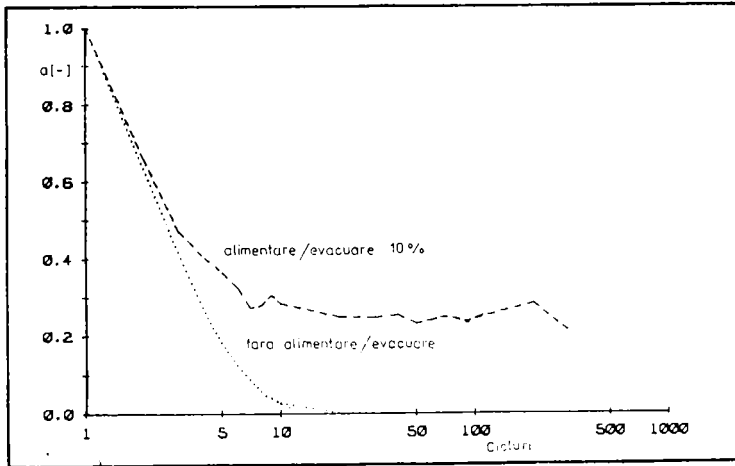
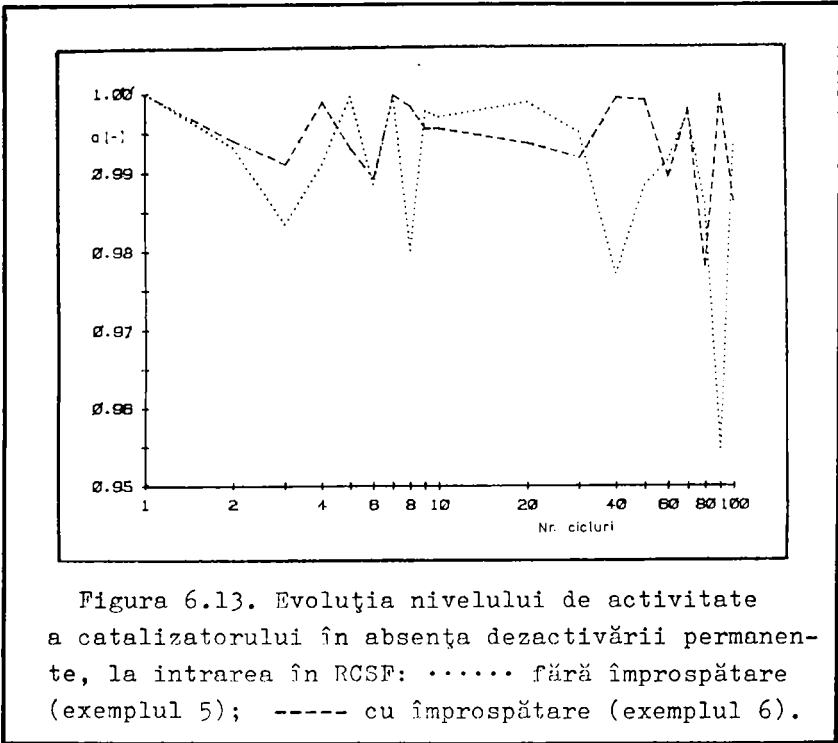


Figura 6.12. Influența împrosătării catalizatorului asupra activității la ieșirea RCSF: fără împrosătare (exemplul 10); ---- cu împrosătare (exemplul 9).

Calcululele au fost executate cu programul RG-HIST pentru reprezentarea din figura 6.11 și cu programul REACTREG pentru aceea din figura 6.12.

Se observă că lipsa împrosătării conduce la o stare staționară de activitate nulă. Totuși, în cazul în care se ignoră

dezactivarea permanentă, împrăștierea catalizatorului nu mai are importanță decisivă, după cum se poate observa în figura 6.13.



Este de notat că în cazul reprezentat în figura 6.13, activitatea la intrarea în RCSF variază în domeniul foarte îngust de 98% - 100% din activitatea maximă, catalizatorul fiind practic complet regenerat la trecerea prin GSF.

6.4.4. Evoluția unor caracteristici ale circulației în timpul simulărilor.

Programele de simulare elaborate și rulările efectuate permit relevarea unor caracteristici ale circulației catalizatorului a căror examinare completează informațiile privind funcționarea ansamblului RCSF-GSF.

În figura 6.14 se prezintă succesiunea DS ale unei particule în cele două aparate. Este evident caracterul aleator al succesiunilor. Secvența prezentată, pentru care s-au făcut și calcule de autocorelație, fără a se identifica vreo tendință sau regularitate în succesiunea DS a fost de 50 cicluri, după care particula urmărită a fost evacuată (aleator) din sistem.

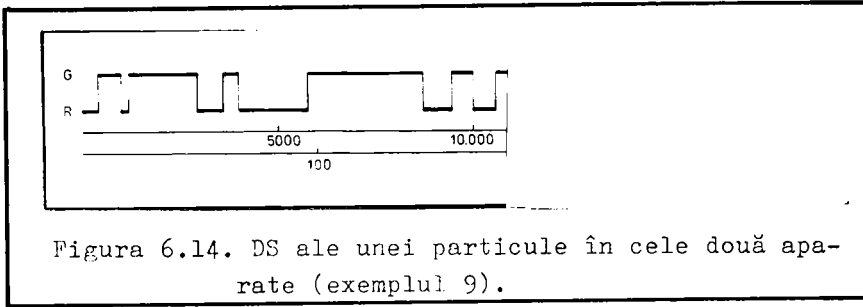


Figura 6.14. DS ale unei particule în cele două aparate (exemplul 9).

În figura 6.15 se prezintă evoluția numărului de particule evacuate (alimentate) în fiecare ciclu de-a lungul unei simulări, comparativ cu numărul corespunzător fracției de împrăștiere de 10% considerată. Se observă o evoluție aleatoare în jurul numă-

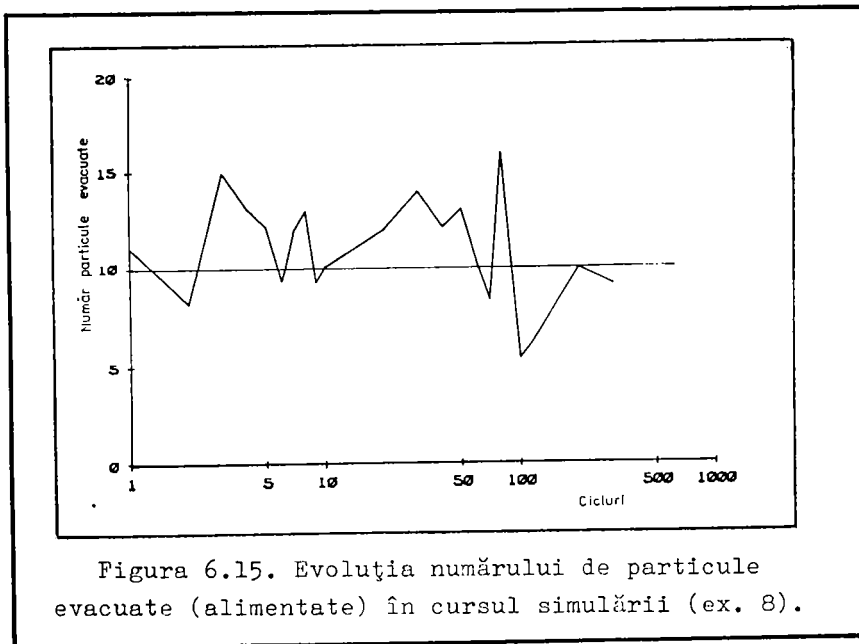


Figura 6.15. Evoluția numărului de particule evacuate (alimentate) în cursul simulării (ex. 8).

rului de 10 particule, abaterile maxime fiind de cinci particule.

În figura 6.16 se prezintă evoluția vîrstelor medii ale particulelor din sistem în trei puncte:

- la intrarea în RCSF (după adăugarea de catalizator proaspăt);
- la intrarea în GSF;
- pentru catalizatorul evacuat.

Se observă că fluctuațiile cele mai mari le prezintă vîrsta medie a catalizatorului evacuat; aceasta deoarece se referă la un număr mic, de cîteva particule extrase aleator din cele 100 ieșite din RCSF. Pentru celelalte două curbe se păstrează pozițiile relative

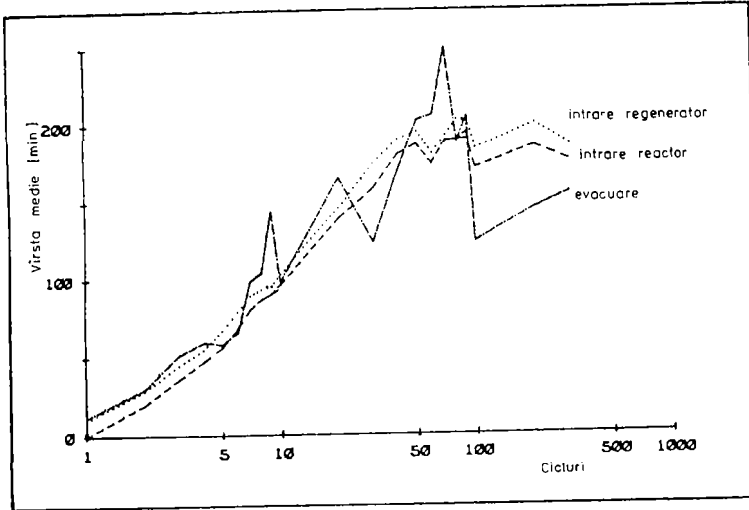


Figura 6.16. Vîrsta medie a particulelor din sistem în cursul unei simulări (exemplul 8).

așteptate: vîrsta medie la intrarea în GSF este mai mare decît vîrsta medie la intrarea în RCSF. Se poate observa influența evacuării aleatoare a particulelor: diferența între cele două vîrste nu este constantă. De asemenea, este evidentă tendința de atingere a unei stări staționare.

În figura 6.17 se prezintă evoluția activității catalizatorului pentru aceleași trei puncte: ieșirea RCSF, intrarea GSF

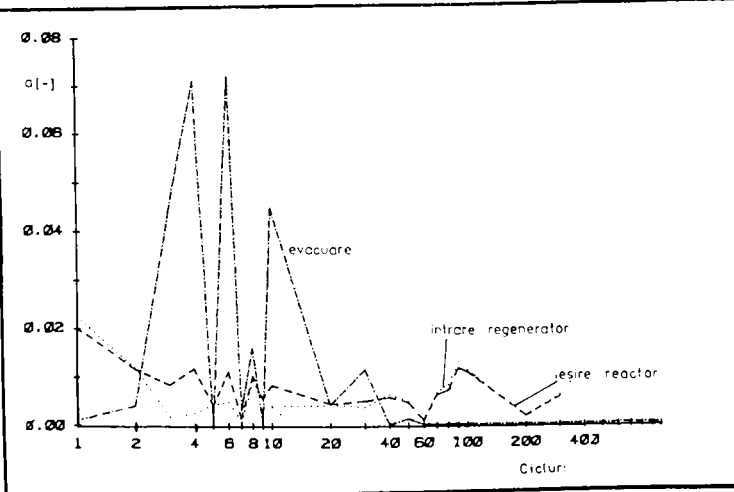


Figura 6.17. Evoluția activității medii a catalizatorului în cursul unei simulări (exemplul 9).

și evacuare. Si în acest caz cele mai mari fluctuații le prezintă activitatea catalizatorului evacuat. Aceasta deoarece, uneori, pot fi evacuate particule ce de-abia au fost alimentate (relativ proaspete). Alt aspect demn de semnalat este: uneori activitatea medie la intrarea GSF poate fi mai mare decât aceea de la ieșirea RCSF, și anume, atunci când s-au evacuat, la întâmplare, particule de activitate foarte mică.

În figura 6.18 se poate observa cum se reflectă adăugarea de catalizator proaspăt în nivelul activității medii: creșterea de

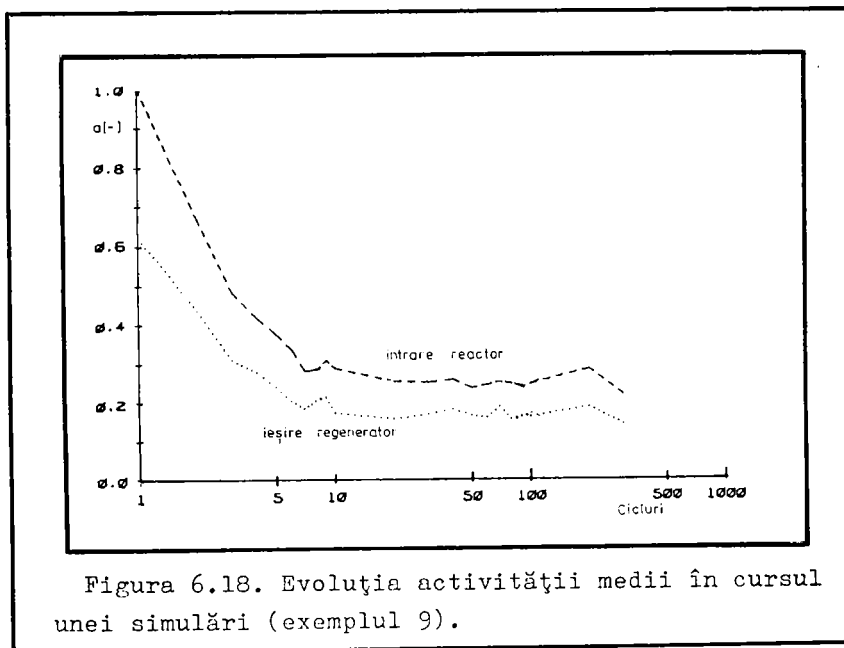


Figura 6.18. Evoluția activității medii în cursul unei simulări (exemplul 9).

activitate este însoțită și de o netezire a curbei, datorită calculării mediei pe un număr mai mare de particule.

În figura 6.19 se prezintă evoluția activității medii la intrarea și ieșirea RCSF în condițiile unei intense dezactivări permanente ($p = 0,0004 \text{ s}^{-1}$) și fără împropățarea catalizatorului ($\beta = 0\%$). Curba reprezentată punctat reflectă numai influența procesului de dezactivare temporară, pe când aceea reprezentată cu linie întreruptă reflectă influența tuturor proceselor de dezactivare și regenerare, avînd astfel o alură mai netedă.

* * *

Se poate spune că modelul stocastic propus, bazat pe folosirea unor numere întîmplătoare și programele de simulare

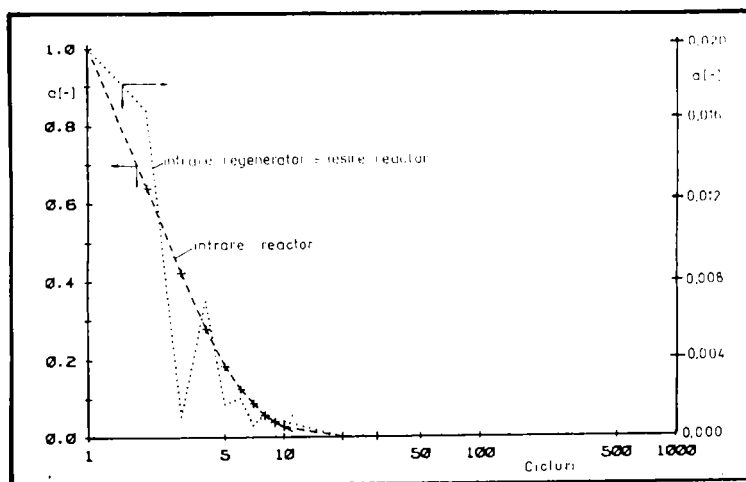


Figura 6.19. Evoluția activității medii a catalizatorului în cursul unei simulări (exemplul 10).

elaborate, descriu corect evoluția activității catalitice în ansamblul RCSF-GSF și permit identificarea nivelului staționar de activitate a catalizatorului în diferitele situații de operare a procesului.

Pe această bază, se poate trece ulterior la stabilirea unor condiții preferabile de lucru, prin luarea în considerare a unor aspecte cum sînt:

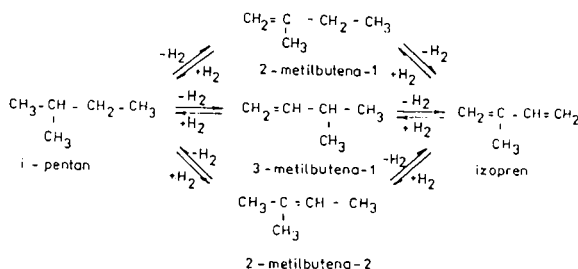
- relația activitatea - selectivitatea catalizatorului;
- consumul specific de catalizator;
- consumurile energetice aferente circulației catalizatorului.

În aplicația 3 se prezintă o astfel de încercare, ce privește evidențierea dependenței consumului specific de catalizator de condițiile de recirculare a catalizatorului, în procesul de conversie catalitică a metanolului.

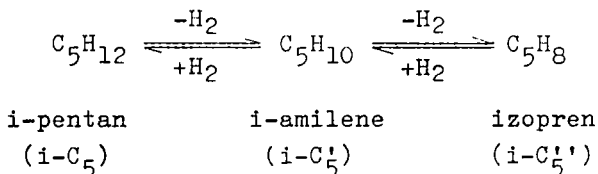
A P L I C A T I A 1

CALCULUL COMPOZIȚIEI DE ECHILIBRU INTR-UN
SISTEM COMPLEX DE REACȚIE.

Aplicația se referă la calculul compoziției de echilibru în reacția de obținere a izoprenului din i-pentan. Reacția are loc în două etape de dehidrogenare astfel:



sau, într-o reprezentare mai concisă:



În calculul compoziției de echilibru s-a folosit programul bazat pe metoda de convergență ridicată și precizie sporită prezentată în secțiunea 2.2.2.2.

Rezultatele obținute sînt comparate cu valori din literatură llo obținute folosind metoda constantelor de echilibru. Comparațiile se fac pentru condițiile de lucru:

- presiuni de 0,2; 0,3 și 1,0 ata;
 - temperaturi de 500, 550, 600, 650 și 700 °C;
 - compoziții de alimentare, exprimate prin raportul, % masă, i-C₅:i-C₅' de 100:0, 80:20, 70:30 și 60:40;
- luate în considerare în literatură [110].

Al.1. Obținerea datelor de intrare.

Așa cum s-a arătat în secțiunea 2.2 datele de intrare se referă la energiile libere ale componentilor prezenți la echilibru și

precizarea compozițiilor de alimentare.

a) Energiile libere.

În sistemul considerat sînt prezenți la echilibru șase componenți: i-pentan, cele trei i-amilene, izopren și hidrogen. În tabelul Al.1 se prezintă valorile energiei libere, G° , pentru acești componenți în intervalul 700K - 1000K extrase din literatură [111]. Hidrogenul, ca element chimic, are energie liberă nulă.

Tabelul A.1.1 Energiile libere ale componenților.

Nr. crt.	Denumirea substanței	Formula chimică	Energia liberă în kcal/mol la temp., K			
			700	800	900	1000
1	i-Pentan	CSH ₁₂	45.19	57.88	70.68	83.51
2	2-Metilbutena-1	CSH ₁₀	51.06	60.37	69.76	79.20
3	3-Metilbutena-1	CSH ₁₀	53.94	63.34	72.82	82.35
4	2-Metilbutena-2	CSH ₁₀	50.49	60.05	69.49	79.40
5	Izopren	CSH ₈	59.46	65.89	72.40	78.89

Examinînd tabelul Al.1 se poate observa că valorile energiei libere G° variază mult cu temperatura, fapt pentru care, așa cum s-a arătat, se preferă drept obiect al minimizării funcția de energie liberă G°/RT , adimensională. În tabelul Al.2 se prezintă valorile funcției de energie liberă ale celor cinci componenți.

Tabelul A.1.2 Funcțiile de energie liberă.

Nr. crt.	Denumirea substanței	Funcția de energie liberă la temp., K			
		700	800	900	1000
1	i-Pentan	32.49	36.42	39.53	42.04
2	2-Metilbutena-1	36.72	37.98	39.02	39.87
3	3-Metilbutena-1	38.79	39.85	40.74	41.45
4	2-Metilbutena-2	36.31	37.78	38.98	39.97
5	Izopren	42.76	41.46	40.49	39.71

Examinînd tabelul Al.2 se constată că funcția de energie liberă are o variație mai lentă cu temperatura, ceea ce permite interpolări mai precise. S-a constatat că interpolarea valorilor din tabelul Al.2 este cel mai bine realizată cu un polinom de ordinul doi:

$$\frac{G^{\circ}}{RT} = a + bT + cT^2 \quad (\text{Al.1})$$

În tabelul Al.3 se prezintă coeficienții parabolilor ce descriu

Tabelul A.1.3 Coeficienții parabolilor de interpolare pentru funcțiile de energie liberă. Tabelul A.1.4 Funcțiile de energie liberă recalculată.

Nr. crt.	Denumirea substanței	Coeficienți			Nr. crt.	Denumirea substanței	Funcția de energie liberă la temp., K			
		a	b	c*10 ⁴			700	800	900	1000
1	i-Pentan	-14.581	.09211	-.35500	1	i-Pentan	32.50	36.38	39.56	42.02
2	2-Metilbutena-1	22.203	-.02791	-.10250	2	2-Metilbutena-1	36.72	37.97	39.02	39.86
3	3-Metilbutena-1	26.638	-.02331	-.08500	3	3-Metilbutena-1	38.79	39.84	40.73	41.44
4	2-Metilbutena-2	19.386	-.03258	-.12000	4	2-Metilbutena-2	36.31	37.77	38.98	39.96
5	Izopren	50.936	-.03221	-.13000	5	Izopren	42.75	41.48	40.46	39.71

evoluția funcției de energie liberă pentru cei cinci componenți prezenți la echilibru, iar în tabelul Al.4 valorile recalculată ale funcției de energie liberă. Comparînd valorile din tabelele

Al.2 și Al.4 se constată că diferențele apar, uneori, la a treia sau a patra cifră semnificativă, fiind sub 1%. Se poate trece la calculul valorilor funcției de energie liberă ale componentilor la temperaturile de lucru. Acestea sînt prezentate în tabelul Al.5.

Tabelul A 1.5 Funcțiile de energie liberă ale componentilor la temperaturile de lucru.

Nr. crt.	Denumirea substanței	Funcția de energie liberă la temp., K				
		723.16	773.16	823.16	873.16	923.16
1	i-Pentan	33.46	35.41	37.18	38.78	40.19
2	2-Metilbutena-1	37.03	37.65	38.23	38.76	39.23
3	3-Metilbutena-1	39.05	39.58	40.06	40.51	40.91
4	2-Metilbutena-2	36.67	37.40	38.07	38.68	39.23
5	Izopren	42.43	41.79	41.22	40.71	40.27

b) Compozițiile de alimentare.

Deoarece metoda de calcul necesită precizarea numărului de atomi—gram din fiecare element chimic prezent în sistemul de reacție, compozițiile exprimate prin raportul $i-C_5:i-C_5^i$, % masă, trebuie recalculate ca formulă moleculară a alimentării. Calculele necesare transformării sînt prezentate sistematizat în tabelul Al.6.

Tabelul A.1.6 Calculul formulelor moleculare corespunzătoare compozițiilor de alimentare.

Compoz. alim. (% masă)	Frații molare		Contribuții H de lu.		Formula echivalentă a alimentării
	C_5H_{12}	C_5H_{10}	C_5H_{12}	C_5H_{10}	
100: 0	1.000	0.000	17.000	0.000	$C_5 H_{12.000}$
80: 20	0.795	0.204	9.545	2.045	$C_5 H_{11.590}$
70: 30	0.694	0.305	3.323	3.059	$C_5 H_{11.388}$
60: 40	0.593	0.406	7.118	4.067	$C_5 H_{11.186}$

Se observă că formulele moleculare ale celor patru compoziții de alimentare se situează între C_5H_{12} pentru i-pentan pur și $C_5H_{11,186}$ pentru amestecul i-pentan:i-amilene 60:40, % masă.

Al.2. Rezultatele.

Rezultatele obținute pentru cele trei presiuni de lucru, patru compoziții de alimentare și cinci temperaturi sînt prezentate în mod sintetic în tabelul Al.7 comparativ cu valorile din literatură. Diferența pînă la 100% masă reprezintă concentrația hidrogenului.

Pentru caracterizarea cantitativă a diferențelor între valorile calculate și cele din literatură se prezintă în tabelul Al.8 comparația statistică a celor două serii de valori din tabelul Al.7. Relațiile de calcul pentru indicatorii statistici sînt:

$$\text{abaterea medie} = \frac{\sum_{i=1}^5 (A_i - B_i)}{5} \quad (\text{Al.2})$$

aleator; abaterile standard depășesc numai în câteva cazuri 1,5% fiind de asemenea repartizate aleator. În tabel sînt indicate abaterile minime și maxime.

În figura Al.1 se prezintă o comparație grafică sugestivă a două serii de valori: cele calculate, situate pe curbe și cele din literatură marcate cu asterisc.

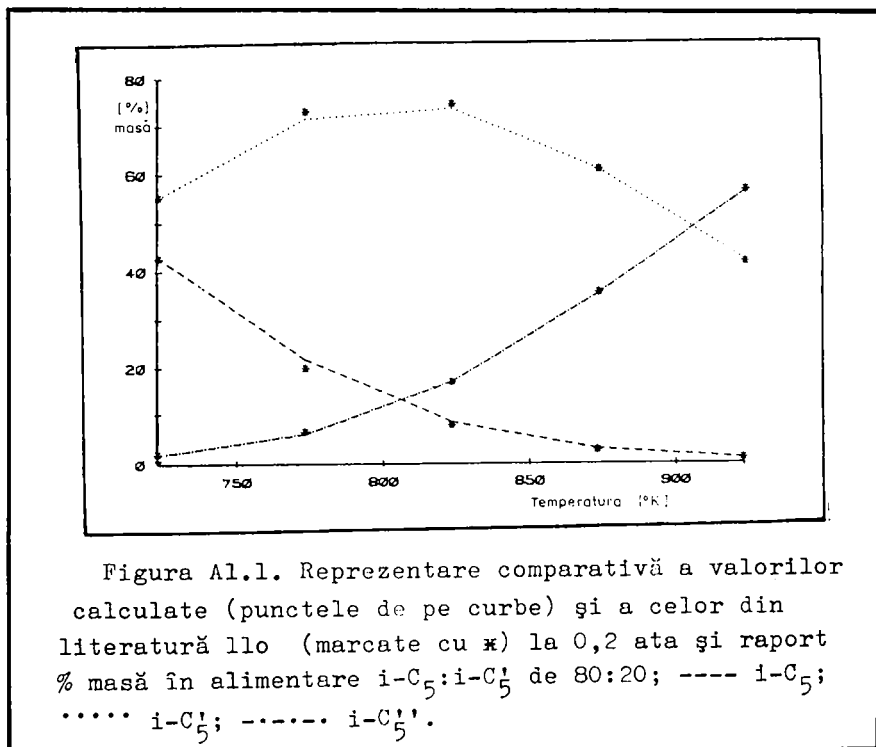


Figura Al.1. Reprezentare comparativă a valorilor calculate (punctele de pe curbe) și a celor din literatură (marcate cu *) la 0,2 ata și raport % masă în alimentare i-C₅:i-C₅' de 80:20; ---- i-C₅; i-C₅'; - - - - i-C₅'.

Examinînd tabelele Al.7, Al.8 și figura Al.1 se poate trage concluzia că metoda de calcul al compoziției de echilibru propusă este corectă.

Al.3. Concluzii privind echilibrul sistemului de reacție.

Rezultatele obținute permit evidențierea unor concluzii privind influența parametrilor presiune, temperatură și compoziție de alimentare asupra echilibrului în sistemul de reacție considerat.

Influența acestor parametri este redată sugestiv în figurile Al.2 și Al.3. Astfel:

- cu creșterea temperaturii crește concentrația la echilibru a izoprenului, indiferent de presiune sau compoziția alimentării, dar diferențiat după valorile acestor doi parametri. Această evoluție este de așteptat deoarece dienele sînt stabile la

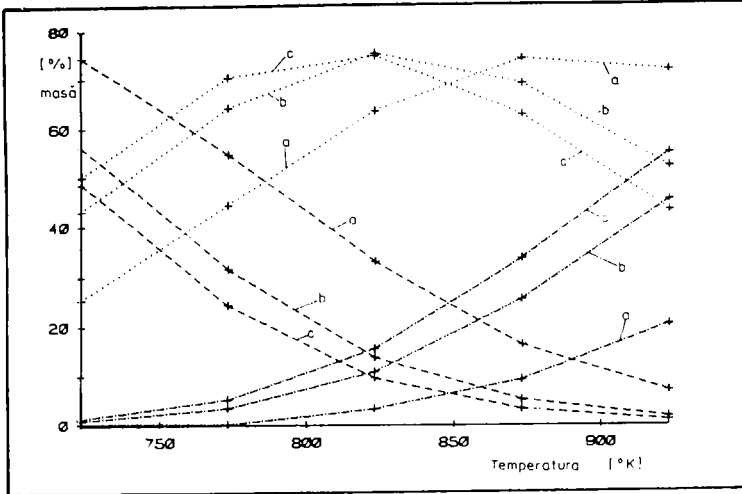


Figura A1.2. Influența presiunii asupra compoziției de echilibru în sistemul i-pentan, i-amilene, izopren; alimentarea: $i-C_5$ 100% masă; presiunea: a - 1 ata, b - 0,3 ata, c - 0,2 ata; ---- $i-C_5$, $i-C_5'$, - · - · - $i-C_5''$.

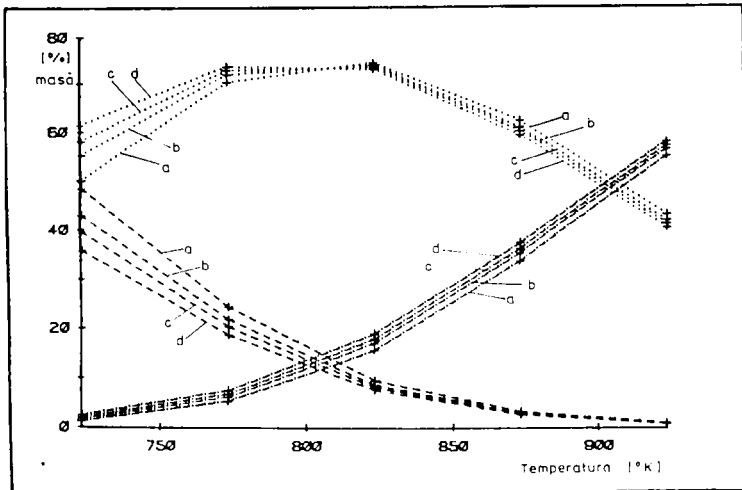


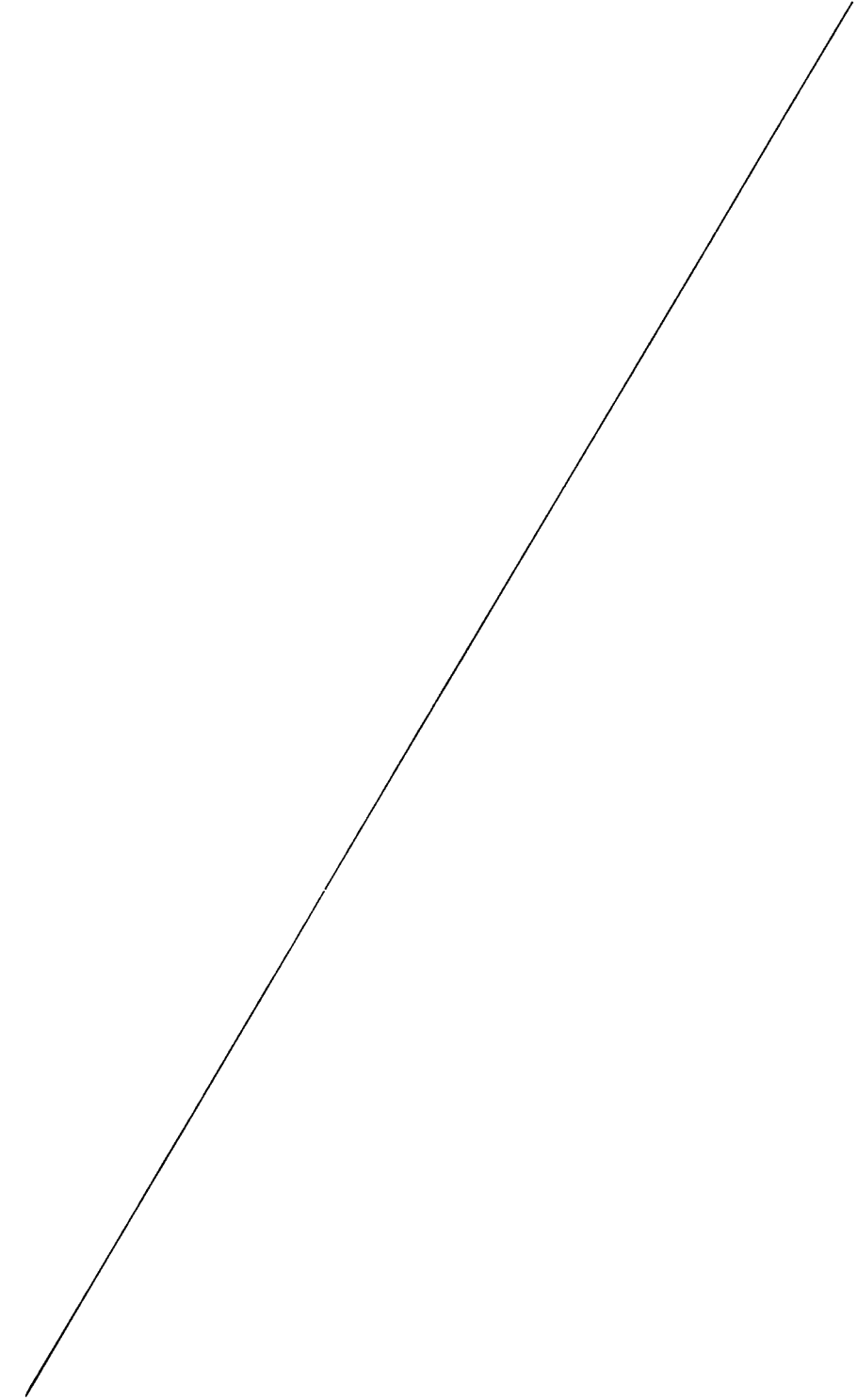
Figura A1.3. Influența compoziției de alimentare asupra compoziției de echilibru în sistemul i-pentan, i-amilene, izopren; alimentarea ca raport $i-C_5$: $i-C_5'$ % masă: a - 100:0, b - 80:20, c - 70:30, d - 60:40; presiunea: 0,2 ata; ---- $i-C_5$, $i-C_5'$, - · - · - $i-C_5''$.

temperaturi ridicate;

- cu creșterea presiunii concentrația izoprenului scade, iar cea a i-pentanului crește, indiferent de valoarea temperaturii, evoluție în concordanță cu principiul Le Chatelier. Se observă, de asemenea o deplasare spre temperaturi mai mari a maximului concentrației cumulate de i-amilene cu creșterea presiunii; valoarea acestui maxim este practic constantă pentru alimentarea de i-pentan pur considerată în figura Al.2 și slab influențată de variația compoziției alimentării, după cum se poate observa în figura Al.3;

- influența compoziției alimentării este slabă comparativ cu acelea ale temperaturii și presiunii. Astfel, la modificări substanțiale ale compoziției de alimentare - exprimată prin raportul $i-C_5:i-C_5'$, % masă - de la 100:0 la 60:40, modificarea concentrațiilor componentelor la echilibru nu depășește 5% la temperaturi de peste 800K și este încă sub 10% la 700K; compensările se realizează pe seama concentrației i-amilenelor. În general, o alimentare mai bogată în i-pentan conduce la concentrații mai mici de izopren la echilibru, indiferent de temperatură sau presiune, ceea ce este de așteptat.

În concluzie, pentru realizarea industrială a transformării i-pentanului în izopren sînt preferabile condiții de presiune scăzută (limitată de cheltuielile cu utilajele, ca urmare a productivității mici la presiuni scăzute), temperatură ridicată (pînă la limita la care pot apare reacții de cracare sau dehidrociclizare, cca. 900K) și recirculare integrală a i-amilenelor ce apar în orice condiții de lucru.



124

A P L I C A T I A 2

CALCULUL PERIOADEI OPTIME DE FUNCTIONARE A CATALIZATORULUI IN VEDEREA MAXIMIZARII PRODUCTIEI.

Aplicația se referă la determinarea mărimii optime a perioadei de funcționare a catalizatorului, așa cum a fost definită în secțiunea 4.3.1, în vederea maximizării producției pe o perioadă mare de timp într-o instalație industrială.

A2.1. Obținerea datelor de intrare.

Datele privind evoluția randamentului unui proces chimic datorită reducerii activității catalizatorului, provin din înregistrări curente într-o instalație industrială privind operarea unor RCSF [94]. În urma examinării înregistrărilor pe o perioadă de câțiva ani s-au obținut valorile randamentului în funcție de timpul scurs de la ultima intervenție privind restabilirea activității catalizatorului, pentru durate ale perioadei de funcționare de pînă la opt luni, practicate în instalație.

Printr-o corelare statistică, reprezentată în figura A2.1,

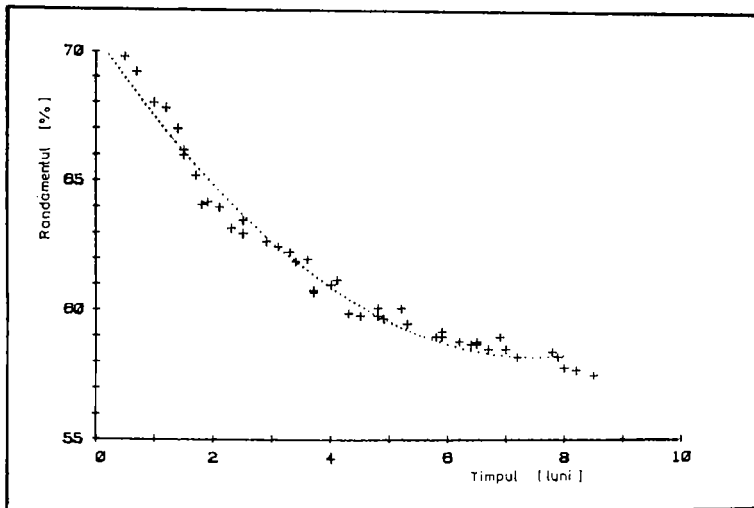


Figura A2.1. Corelarea datelor statistice privind randamentul unui proces catalitic în funcție de timp.

ale cărei caracteristici se pot urmări în tabelul A2.1, s-a

Tabelul A2.1 Corelarea statistică a datelor privind randamentul.

R E G R E S I A			
CURSA	SUMA PATRATE	GRANDE LIBERTATI	MEDIA PATRATE
REGRESIA	485.0288706255	2	242.7144353120
REZIDIII	12.1859119795	43	.2823933017326
TOTAL	497.0147825	45	
F= 857.163644404			
COEF. DE DETERMINARE= .9755310235758			
COEF. DE CORELATIE= .9876097405438			
ADATAREA STANDARD A ESTIMARII= .5322469749445			

Comparatie între valorile date si cele calculate			
Timpul (luni)	Valoarea data (%)	Valoarea calculata (%)	
0.5	69.8	69.00	
0.7	69.2	68.39	
1.0	68.0	67.51	
1.2	67.8	66.94	
1.4	67.0	66.37	
1.5	66.2	66.13	
1.5	66.0	66.13	
1.7	65.2	65.60	
1.8	64.1	65.35	
1.9	64.2	65.10	
2.1	64.0	64.62	
2.3	63.2	64.15	
2.5	63.0	63.70	
2.5	62.5	63.70	
2.9	62.7	62.85	
3.1	62.5	62.45	
3.3	62.3	62.07	
3.4	61.9	61.89	
3.6	62.0	61.54	
3.7	60.7	61.37	
3.7	60.8	61.27	
4.0	61.0	60.89	
4.1	61.2	60.70	
4.3	59.9	60.44	
4.5	59.8	60.17	
4.8	59.8	59.79	
4.8	60.1	59.79	
4.9	59.7	59.68	
5.2	60.1	59.35	
5.3	59.5	59.25	
5.8	59.0	58.02	
5.9	59.2	58.75	
5.9	58.0	58.75	
6.2	58.3	58.55	
6.4	58.7	58.44	
6.5	58.6	58.31	
6.5	58.7	58.31	
6.7	58.5	58.23	
6.9	59.0	58.27	
7.0	58.3	58.20	
7.2	58.2	58.10	
7.8	58.4	58.50	
7.9	58.2	58.20	
8.0	58.6	58.21	
8.2	57.7	58.20	
8.5	59.5	58.40	

obținut relația (A2.1), care descrie evoluția randamentului procesului chimic în funcție de durata de utilizare a catalizatorului:

$$\eta(t) = 70,602 - 3,312 \cdot t + 0,221 \cdot t^2 \quad (\text{A2.1})$$

cu o abatere standard de 0,53% și un coeficient de corelație 0,99.

Productivitatea lunară a instalației la randamentul maxim, din prima lună, este de 1000 tone. Productivitățile lunare corespunzătoare diferitelor valori ale randamentului, la care se ajunge prin dezactivarea catalizatorului, se pot calcula folosind relația:

$$p(t) = 1000 \cdot \eta(t) / \eta(1) \quad (\text{A2.2})$$

și sînt prezentate în tabelul A2.2.

Tabelul A2.2 Valorile productivității curente.

Luna	Randamentul (%)	Productivitatea (t)
1	67,51	1000,00
2	64,86	960,76
3	62,65	920,07
4	60,89	901,93
5	59,52	882,35
6	58,68	869,32
7	58,25	862,03
8	58,25	862,90
9	58,20	859,52

Este de notat că producția efectivă în prima lună (inclusiv durata întreruperii) a perioadei de funcționare, este mai mică decît productivitatea procesului. Aceasta datorită întreruperii pentru regenerarea sau înlocuirea catalizatorului și perioadei de pornire a instalației.

A2.2. Rezultatele.

Utilizînd datele astfel obținute și procedura descrisă în secțiunea 4.3.1, s-a calculat durata optimă a perioadei de funcționare a catalizatorului, care conduce la o producție maximă într-o perioadă mare de timp. Așa cum s-a arătat, durata optimă, \bar{z} , a perioadei de funcționare este aceea pentru care productivitatea curentă, în scădere, a procesului egalează productivitatea medie, în creștere încă, a acestuia. Calculele sînt prezentate în tabelul A2.3.

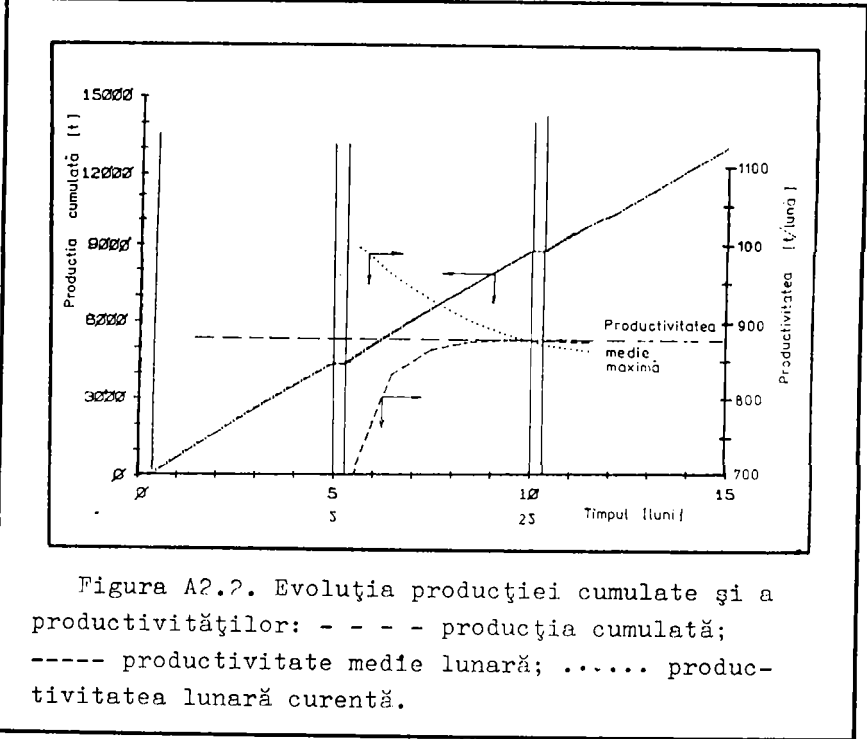
Tabelul A2.3 Datele pentru durata optimă a perioadei de funcționare a catalizatorului.

Luna	Randamentul (%)	Productivitatea curentă (t/lună)	Producția cumulată (t)	Productivitatea medie (t/lună)
1	67,5	1000	700	700,00
2	64,8	960	1660	830,38
3	62,6	920	2580	860,74
4	60,8	901	3490	872,69
5	59,5	882	4371	874,62
6	58,6	869	5242	873,77
7	58,2	862	6105	872,18
8	58,2	862	6967	870,91

Examinînd valorile din tabelul A2.3 se observă că productivitatea medie egalează productivitatea curentă la cea. cinci luni de la începutul perioadei de funcționare. Aceasta este durata optimă a perioadei de funcționare, corespunzătoare deci unei productivități lunare medii maxime de 874,6 t/lună.

În figura A2.2 se prezintă evoluția celor trei mărimi de-a lungul a trei perioade de funcționare consecutive: producția cumulată (citită în stînga) și productivitățile lunare - curentă și medie - (citite în dreapta). S-a marcat și valoarea maximă

a productivității medii lunare. În fiecare perioadă de funcționare, evoluția productivităților este aceeași, dar pentru claritatea reprezentării este redată doar în a doua perioadă de funcționare.



Examinînd figura A2.2 se constată că zona maximului productivității lunare medii este destul de plată. În tabelul A2.4 se

Tabelul A2.4 Nivelurile producției cumulate, (t), pentru patru durate ale perioadei de funcționare timp de 20 luni.

Luna	Durata perioadei de funcționare, (luni)			
	4	5	6	7
1	700	700	700	700
2	1400	1400	1400	1400
3	2100	2100	2100	2100
4	2800	2800	2800	2800
5	3500	4375	5250	6125
6	4200	5250	6125	7000
7	4900	6125	7000	7875
8	5600	7000	7875	8750
9	6300	7875	8750	9625
10	7000	8750	9625	10500
11	7700	9625	10500	11375
12	8400	10500	11375	12250
13	9100	11375	12250	13125
14	9800	12250	13125	14000
15	10500	13125	14000	14875
16	11200	14000	14875	15750
17	11900	14875	15750	16625
18	12600	15750	16625	17500
19	13300	16625	17500	18375
20	14000	17500	18375	19250

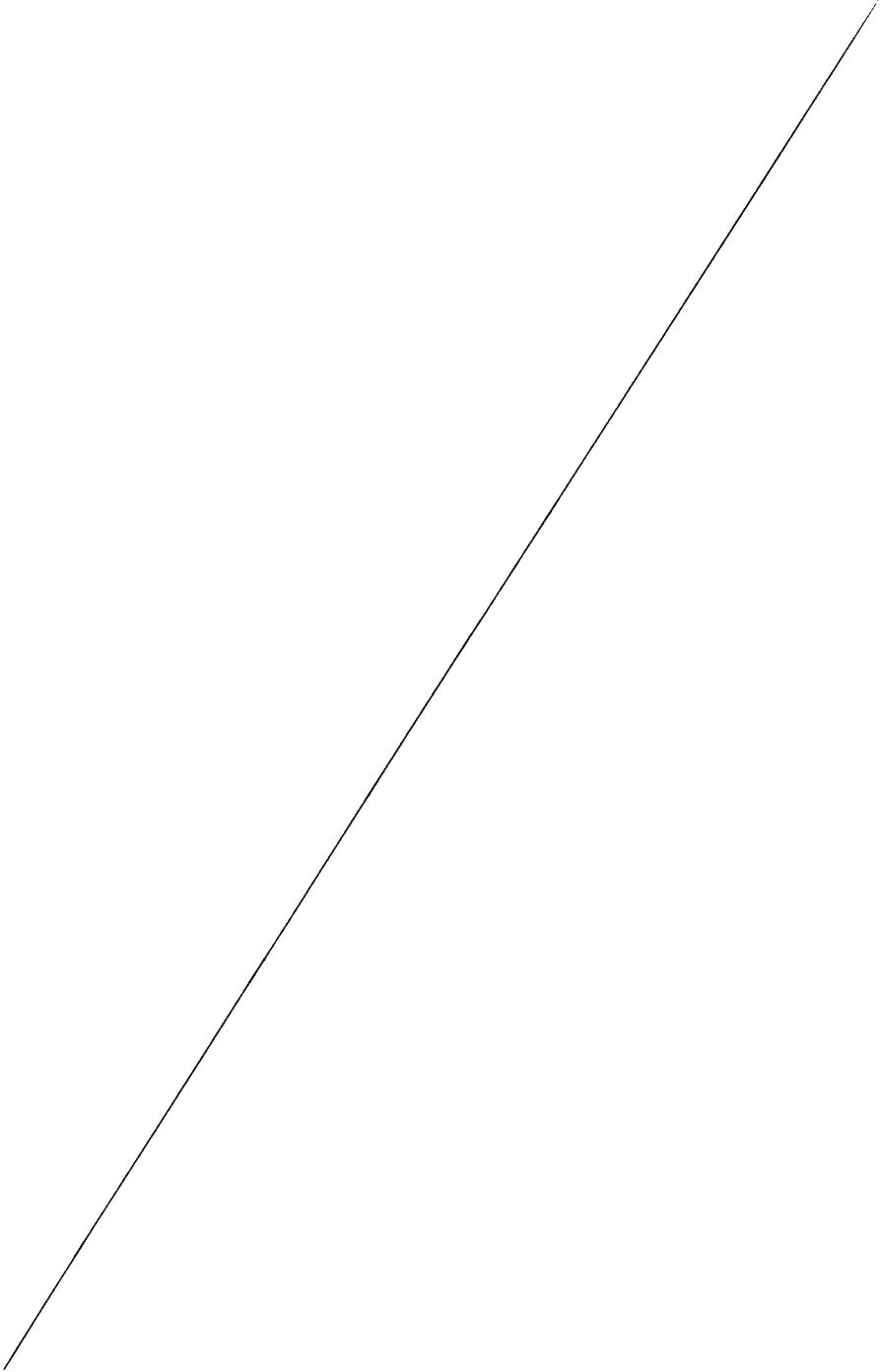
prezintă evoluția producției cumulate, timp de 20 luni, pentru patru durate ale perioadei de funcționare situate în jurul valorii

optime. Diferențele între nivelurile producțiilor cumulate corespunzătoare celor patru variante sînt relativ mici. Este de reținut însă, că numărul de întreruperi pentru regenerarea sau înlocuirea catalizatorului este diferit.

A2.3. Concluzii privind conducerea procesului chimic.

Pentru procesul chimic examinat, durata optimă a perioadei de funcționare a catalizatorului este de cinci luni. În orice caz intervenția pentru regenerarea sau înlocuirea catalizatorului trebuie să aibă loc atunci cînd productivitatea medie lunară a procesului devine egală cu productivitatea curentă a acestuia. Calculele sînt simple și se utilizează date din rapoartele de producție.

Referitor la numărul de întreruperi pentru înlocuirea sau regenerarea catalizatorului, este evident că un număr diferit de astfel de operații duce la valori diferite ale cheltuielilor ocazionate de restabilirea activității catalitice. În cazurile cînd aceste cheltuieli au o pondere sensibilă în costul unității de produs, politica de maximizare a producției conform metodei prezentate nu este cea mai eficientă din punct de vedere economic. Dacă cheltuielile cu înlocuirea sau regenerarea catalizatorului nu au o pondere semnificativă în costul unității de produs, metoda aplicată indică cea mai eficientă cale de conducere a procesului chimic respectiv.



A P L I C A T I A 3SIMULAREA FUNCȚIONĂRII UNUI ANSAMBLURCSF-GSF PENTRU CONVERSIA METANOLULUI.

Conversia catalitică a metanolului urmărește obținerea de olefine inferioare sau benzină [112]. Cercetarea acestei direcții de utilizare a metanolului a apărut necesară datorită disponibilității de metanol în economia națională comparativ cu necesarul de olefine, respectiv benzină [113].

Această aplicație prezintă modul de determinare a nivelurilor activității catalitice într-un ansamblu RCSF-GSF în diferite condiții de lucru. Pentru aceasta se examinează următoarele aspecte:

- stabilirea parametrilor hidrodinamici ai straturilor din cele două aparate;
- stabilirea relației care descrie dezactivarea temporară a catalizatorului;
- calculul nivelurilor activității catalizatorului pentru diferite regimuri de circulație a catalizatorului între cele două aparate;
- calculul consumurilor specifice de catalizator pentru diferite regimuri de circulație a catalizatorului între cele două aparate și diferite debite de metanol.

Examinarea acestor aspect face posibilă obținerea unor concluzii privind modul de funcționare preferabil al unui ansamblu RCSF-GSF de conversie a metanolului.

A3.1. Stabilirea parametrilor hidrodinamici ai straturilor fluidizate.

S-au luat în considerare aparate cilindrice cu diametrul de 2 m, avându-se în vedere existența unei instalații pilot având aparate cu diametre mai mici [5] și cerințele pentru o insta-

lație industrială.

Dimensiunile particulelor de catalizator considerate se situează între diametrul minim de $50 \mu\text{m}$ (pentru calculul u_{tf}) și diametrul maxim de $100 \mu\text{m}$ (pentru calculul u_{mf}). Densitatea particulelor de catalizator s-a considerat $\rho_p = 1300 \text{ kg/m}^3$, iar fracția de goluri în stratul fix $\varepsilon_0 = 0,55$.

Pentru reactor, considerînd alimentarea alcătuită din metanol, și condițiile de lucru acceptate uzual [5], 1 atm și 624 K, densitatea gazului este $\rho_{gR} = 0,63 \text{ kg/m}^3$, iar viscozitatea $\eta_{gR} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ daP}$ [114,115]. Pentru regenerator, considerînd alimentarea

Tablul A3.1 Stabilirea caracteristicilor de fluidizare în reactor

Marimea	Simbol	U.M.	Valoarea	Observatii	
+++++ DATELE DE INTRARE +++++					
Diametrul aparatului	D	m	2.00		
Densitatea gazului	ρ_0	kg/mc	0.6256		
Densitatea particulelor	ρ_p	kg/mc	1300.0000		
Viscozitatea gazului	η_0	da P	0.0000200		
Diametrul particulelor	dp	m			
minim			0.0000500		
maxim			0.0001000		
Inaltimea strat fix	H ₀	m	1.00		
Fr.de goluri strat fix	epsilon	-	0.55		
+++++++ REZULTATELE ++++++++					
Vitezile gazului		m/s			
-min. de fluidizare	umf		0.0051	Rem	1.331
-max. de fluidizare	utf		0.0476	Ret	0.105
-min admis. pt. placa	um0		0.0479		
-min. elim. zone moarte	uzm		0.0221		
Fr.de goluri fluid. min	epsilon	-	0.5751	n	4.651
Debite de gaz					
minime din conditia:					
-umf	Gvm	mc/s	0.0162		
-um0	Gv0m		0.1505		max.
-elim. zone moarte	Gvgzm		0.0694		
maxime din conditia					
-utf	Gvt		0.2122		min.
-inaltime jeturi > H ₀	Gvj	$\times 10^{-6}$	3588.3760		
Diametrul bulelor la utf					
-linga distrib.		m	0.0742		
-la inalt. jet.			0.2621		
-la H ₀			0.3377		
-la H _m			0.3418		
-la H _t			0.3953		
Inaltimea jeturilor	F _j	m	0.2062		
Inaltimea stratului					
-la fluidizare min.	H _m	m	1.0593		
-la fluidizare max.	H _t		1.8574		
Caracterist. distribuitor					
-nr. orif./m ²	N	-	200		
-nr. total orif.	n	-	428		
-diam. orif.	d _o	m	0.0022		
-gros. max. placa	delta	m	0.0220		
-pas orif.	t	m	0.0707		

alcătuită din aer și condițiile de lucru 1 atm, 700 K, densitatea gazului este $\rho_{gG} = 0,58 \text{ kg/m}^3$, iar viscozitatea $\eta_{gG} = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ daP}$ [114,115].

Caracteristicile de fluidizare pentru înălțimi ale straturilor fixe $H_{OR} = H_{OG} = 1 \text{ m}$, calculate cu programul HIDRO-2 (a cărui schemă logică este prezentată în secțiunea 3.4) sînt cele prezentate în tabelele A3.1 și A3.2.

Referitor la determinarea u_{mf} : calculul acesteia cu ecuația (3.5) a condus la valoarea de 0,0051 m/s pentru un diametru al particulelor de $100 \mu\text{m}$. Valorile care se obțin cu alte relații

Tabelul A3.2 Stabilirea caracteristicilor de fluidizare in regenerator

Marimă	Simbol	U.M.	Valoarea	Observatii
+++++ DATELE DE INTRARE +++++				
Diametrul aparatului	D	m	2.00	
Densitatea gazului	ρ_0	kg/mc	0.5770	
Densitatea particulelor	ρ_0	kg/mc	1300.0000	
Viscozitatea gazului	η_0	dJ/P	0.0000180	
Diametrul particulelor	d_p	m		
minim			0.0000500	
maxim			0.0001000	
Inaltimea strat fix	H_0	m	1.00	
Fr.de goluri strat fix	epsilon	-	0.55	
+++++ REZULTATELE +++++				
Vitezele gazului:		m/s		
-min. de fluidizare	umf		0.0057	Rem 1.516
-max. de fluidizare	utf		0.0751	Ret 0.120
-min admis. pt. placa	um0		0.0467	
-min. elim. zone moarte	uzm		0.0227	
Fr.de goluri fluid. min	epsilon	-	0.5751	n 4.651
Debite de gaz		mc/s		
minime din conditia:				
-umf	Gvm		0.0180	
-um0	Gvgm		0.1469	max.
-elim. zone moarte	Gvgzm		0.0715	
maxime din conditia				
-utf	Gvt		0.2350	min.
-inaltime jeturi>H0	Gvj	$\times 10^{-6}$	9548.4330	
Diametrul bulelor la utf		m		
-linga distrib.			0.0739	
-la inalt. jet.			0.2941	
-la H0			0.3522	
-la Hm			0.3565	
-la Ht			0.4134	
Inaltimea jeturilor	Fj	m	0.2054	
Inaltimea stratului		m		
-la fluidizare min.	Hm		1.0393	
-la fluidizare max.	Ht		1.8731	
Caracterist. distribuitor				
-nr. orif./m2	N	-	200	
-nr. total orif.	n	-	628	
-diam. orif.	do	m	0.0020	
-gros. max. placa	delta	m	0.0209	
-pas orif.	t	m	0.0707	

din literatură [59,116,117] conduc la un domeniu de 0,0025 pînă la 0,0055 m/s.

A3.2. Stabilirea ecuației cinetice a dezactivării catalizatorului.

S-au folosit date experimentale din literatură [89] privind evoluția conversiei realizată de un catalizator de tip zeolitic în condiții de laborator. Folosind drept activitate normată nivelul conversiei globale, aceste date au fost prelucrate în modul prezentat în secțiunea 4.2.2. cu programele DEZCCT și A3-DEZ. S-a obținut dependența de tip logistic a activității

normate de timpul de staționare a particulelor de catalizator exprimată prin ecuația:

$$a(t) = 1 - \frac{1 - \exp(-0,35625 \cdot (1 + 0,0002744) \cdot t)}{1 + 2[\exp(-0,35625 \cdot (1 + 0,0002744) \cdot t)] / 0,0002744} \quad (A3.1)$$

respectiv, efectuând calculele:

$$a(t) = \frac{7287,63/\exp(0,35635 \cdot t)}{1 + 7288,63/\exp(0,35635 \cdot t)} \quad (A3.2)$$

ce descrie evoluția activității cu o abatere medie de +0,15% și o dispersie de +0,48%, așa cum se poate vedea în tabelul A3.3.

Tabelul A3.3 Comparatia statistica intre datele experimentale privind activitatea catalizatorului de conversie a metanolului [89] si valorile calculate cu relatia (A3.2)

Timp (h)	Valori		Diferente	
	obs.	calc.	abs.	%
1.0	.9965	.9996	+0.0031	+0.32
3.0	.9952	.9994	+0.0042	+0.43
4.0	.9949	.9992	+0.0043	+0.44
6.0	.9951	.9987	+0.0036	+0.36
7.0	.9945	.9982	+0.0037	+0.37
8.0	.9935	.9974	+0.0039	+0.40
10.0	.9957	.9950	-0.0006	-0.07
13.0	.9909	.9859	-0.0049	-0.50
14.0	.9899	.9801	-0.0097	-0.99
16.0	.9522	.9604	+0.0082	+0.86
17.0	.9441	.9444	+0.0003	+0.04
Diferenta medie, %			.1486	
Abaterea standard, %			.4804	

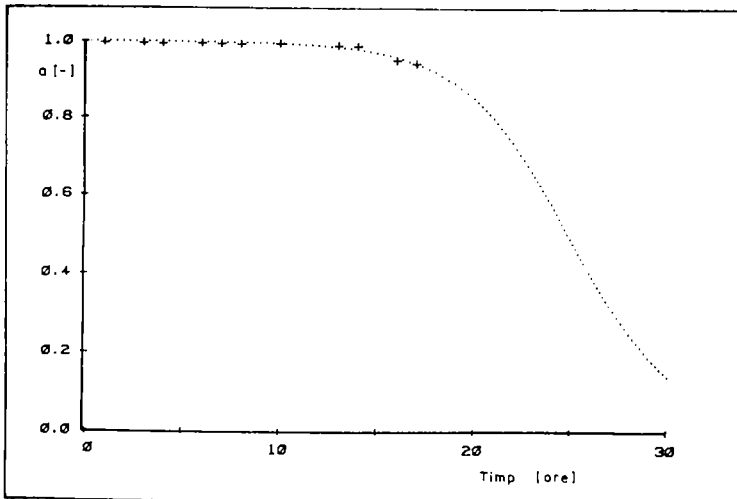


Figura A3.1. Reprezentare comparativă a datelor experimentale privind activitatea catalizatorului [89], simbolizate "+" și a valorilor calculate cu relația (A3.2).

Datele experimentale și valorile calculate se prezintă comparativ în figura A3.1. Se poate constata că, pentru durate de staționare mai mari de 20 ore, activitatea calculată prin extrapolarea datelor experimentale cu modelul logistic din ecuația (A3.2) prezintă o scădere rapidă.

A3.3. Calculul nivelului activității catalizatorului în RGSF.

Pentru ansamblul RGSF-GSF ales s-au calculat, folosind modelul descris în capitolul 6, nivelurile de activitate a catalizatorului la ieșirea din reactor, acestea reprezentând chiar activitățile medii din RGSF.

S-au luat în considerare regimuri de circulație a catalizatorului între cele două aparate caracterizate prin:

- debitul de catalizator recirculat (exprimat ca fază emulsionată) între 1 și 15 m³/h;
- fracția de evacuare-alimentare între 1% și 15% din debitul de recirculare.

Volumul aflat la dispoziția particulelor de catalizator s-a considerat cel al fazei emulsionate, adică volumul stratului în condiții de fluidizare minimă:

$$V = \frac{\bar{u} D^2}{4} H_m = \frac{\bar{u} 2^2}{4} 1,06 = 3,33 \text{ m}^3$$

Din tabele A3.1 și A3.2 se constată că H_m este practic aceeași în ambele aparate.

Pentru stabilirea valorii constantei de dezactivare permanentă s-a procedat astfel:

- în literatură se indică valori ale acestei constante cuprinse între 1% și 10% din valoarea probabilității de ieșire a unei particule de catalizator din aparat (sistem) [10⁴, 10⁶];
- pentru limitele debitului de recirculare a catalizatorului și limitele fracției de evacuare-alimentare, luând în considerare volumul ambelor straturi fluidizate, s-au determinat valorile din tabelul A3.4;

Tabelul A3.4 Calculele pentru determinarea constantei p.

Debitul de recirculare (mc/h)	Timpul mediu de staționare (h)	Probabilitatea de ieșire, (1/t.med.) (1/h)	1% din val. probabilit. de ieșire, (0.01/t.med.) (1/h)
min 1*(1-15)	7,85	.1276	.0013
max 15*(1-01)	.448	2,23	.0223

- s-a adoptat valoarea $p = 8 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ intermediară între limitele rezultate din calcul de $2,23 \cdot 10^{-2}$ și $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$.

În ceea ce privește valoarea constantei din ecuația ce descrie regenerarea catalizatorului, în literatură se citează valori cuprinse între 0,1 și 0,2 h⁻¹ [118]. S-a reținut o valoare intermediară de 0,15 h⁻¹.

În calculele de simulare s-au folosit deci, următoarele relații - pentru dezactivarea recuperabilă, în reactor,

$$a(t_R) = \frac{7287,63/\exp(0,35635 \cdot t_R)}{1 + 7288,63/\exp(0,35635 \cdot t_R)} \quad (A3.3)$$

t_R fiind timpul de staționare, exprimat în ore, al unei particule de catalizator în RCSF;

- pentru dezactivarea permanentă, în ansamblul sistemului,

$$a(v) = \exp(-0,008 \cdot v) \quad (A3.4)$$

v fiind vârsta particulei în sistem, exprimată în ore;

- pentru regenerarea activității, în regenerator,

$$a(t_G) = \min \begin{cases} a(v) \\ 1 - \exp(-0,15 \cdot t_G) \end{cases} \quad (A3.5)$$

t_G fiind timpul de staționare a particulei de catalizator, exprimat în ore, în GSF.

În tabelul A3.5 se prezintă rezultatele simulărilor pentru

Tabelul A3.5 Nivelurile de activitate ale catalizatorului în reactor.

Nr.	Deb. cat. (mc/h)	Fr. E/A Z	Vârsta (h)	Activitatea [-]
1	1.000	1.00	607.52	.12503
2		5.00	125.08	.52771
3		10.00	70.75	.65754
4		15.00	46.82	.74295
5	2.000	1.00	303.76	.23688
6		5.00	62.54	.68346
7		10.00	35.37	.79150
8		15.00	23.41	.85218
9	5.000	1.00	121.50	.46430
10		5.00	25.01	.83964
11		10.00	14.15	.90336
12		15.00	9.36	.93462
13	10.000	1.00	60.75	.65057
14		5.00	12.50	.91186
15		10.00	7.07	.94884
16		15.00	4.68	.96602
17	15.000	1.00	40.50	.74220
18		5.00	8.33	.93917
19		10.00	4.71	.96515
20		15.00	3.12	.97698

domeniile caracteristicilor de circulație specificate anterior.

Simulările s-au făcut cu programul SIM-R-G1, iar calculele au durat cca. 5 ore. S-au folosit condițiile de simulare care asigură obținerea valorilor staționare ale activității medii în RCSF și anume 100 particule și 200 cicluri de calcul în fiecare caz. Valorile vârstei medii și respectiv activității medii din tabel

reprezintă, în fiecare caz, media aritmetică a valorilor obținute în ultimele 10 cicluri de calcul. Pentru activitatea medie, de exemplu, valorile în aceste ultime 10 cicluri au mai prezentat variații doar de ordinul 10^{-5} .

Valorile din tabelul A3.5 au fost reprezentate grafic în figura A3.2.

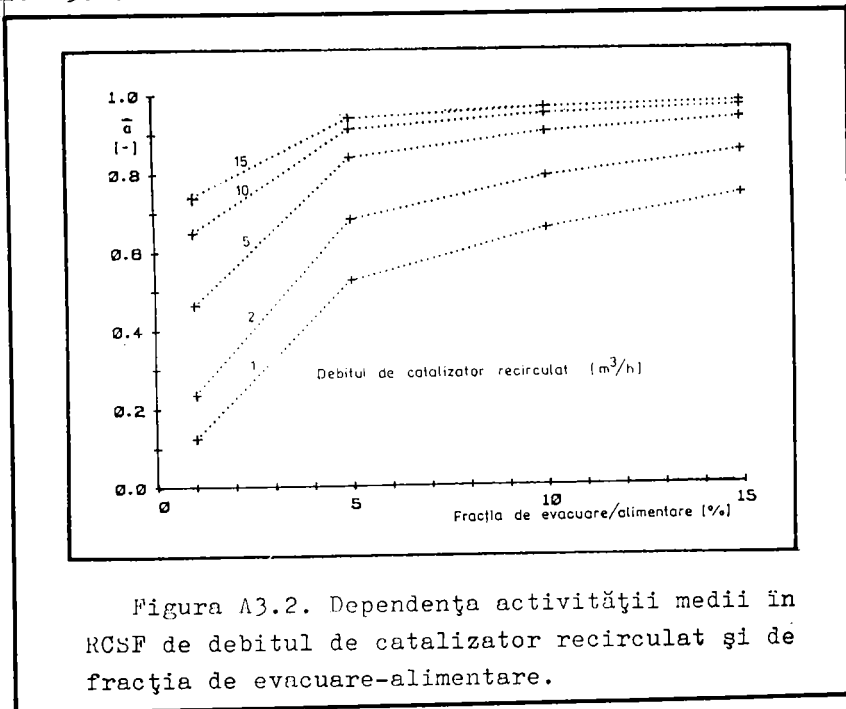


Figura A3.2. Dependenta activității medii în RCSF de debitul de catalizator recirculat și de fracția de evacuare-alimentare.

Examinând tabelul A3.5 și mai ales figura A3.2 se constată că nivelul activității medii în reactor evoluează accentuat la valori mici ale fracției de evacuare-alimentare (sub 5%) și la debite de recirculare mici (sub $5 m^3/h$), cele două variabile având un efect de interacțiune pozitiv asupra rezultantei \bar{a} .

A3.4. Calculul consumurilor specifice de catalizator pentru diferite regimuri de circulație în ansamblul RCSF-GSF.

Pentru caracterizarea eficienței diferitelor regimuri de circulație a catalizatorului în ansamblul RCSF-GSF, s-a folosit indicatorul consum specific de catalizator, exprimat în kg catalizator înlocuit/kg metanol convertit.

Pentru calculul acestui indicator s-a procedat astfel:

① S-a calculat conversia metanolului pentru diferite debite de alimentare, corespunzătoare unor viteze aparente ale gazului cuprinse în domeniul de valori în care există starea de fluidizare, fără zone moarte deasupra plăcii perforate. Conform tabelului A3.1 limitele acestui domeniu sînt 0,0479 și respectiv 0,0676 m/s. În acest scop s-a folosit un model matematic simplu [12, p.301] în care faza diluată este considerată cu deplasare ideală, iar faza emulsionată cu amestecare perfectă (așa cum s-a stabilit în secțiunea 2.6), iar reacția care are loc este de ordinul întâi, avînd constanta de viteză $k_0 = 1,211 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ [5]. Conform acestor ipoteze, conversia finală a metanolului în RCSP se calculează cu relația:

$$x_f = \frac{\alpha k + 2\alpha^2}{k + \alpha} \quad (\text{A3.6})$$

unde:

$$\alpha = 1 - \beta \cdot \exp(-H^*) \quad (\text{A3.7a})$$

$$\beta = 1 - u_{mf}/u_{sg} \quad (\text{A3.7b})$$

$$k = k_0 \cdot H_0/u_{sg} \quad (\text{A3.7c})$$

$$H^* = \frac{6,34 \cdot H_0}{g^2 \cdot d_B^{3/2}} \left(u_{mf} + \frac{1,3 \cdot D_A^{1/2} \cdot g^{1/4}}{d_B^{1/4}} \right) \quad (\text{A3.7d})$$

S-au utilizat valorile:

$$u_{mf} = 0,0051 \text{ m/s}$$

$$u_{sg} = 0,050 + 0,065 \text{ m/s}$$

$$H_0 = 1 \text{ m}$$

$$d_B = 0,07 + 0,20 \text{ m}$$

$$D_A = 0,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$$

② S-a calculat debitul orar de metanol convertit pentru conversia finală determinată la punctul ① și diferite niveluri de activitate a catalizatorului, folosind relația:

$$C_{h,met} = \frac{\pi D^2}{4} u_{sg} \cdot 3600 \cdot \frac{M}{V_{mol}} \cdot \int_{GR} x_f \cdot \bar{a} \quad (\text{A3.8})$$

sau, înlocuind valorile numerice și efectuînd calculele:

$$C_{h,met} = 10538,75 u_{sg} x_f \bar{a} \quad (\text{A3.9})$$

În tabelul A3.6 se prezintă un extras al valorilor consumului orar de metanol calculate conform celor prezentate mai sus.

Tabelul A3.6 Dependența debitului de metanol convertit de diametrul bulelor și viteza gazelor.

Diametrul bulelor, fm	Conversia Xf pentru $\Sigma=0.2$	kg/h metanol convertit la vit. gaz. (m/s)			
		0.60	0.65	0.60	0.65
0.07	0.88	313.22	344.49	375.75	407.20
0.10	0.89	286.01	314.24	342.40	370.71
0.15	0.82	222.12	243.23	264.35	285.47
0.20	0.48	171.49	186.97	202.45	217.93

③ S-a calculat cantitatea de catalizator înlocuită pentru diferite regimuri de circulație a catalizatorului între cele două aparate, care conduc la nivelurile alese ale activității medii în RCSF, folosind relația:

$$C_{h,cat} = S_R \cdot \beta \cdot f_p (1 - \epsilon_{mf}) \quad (A3.9)$$

sau, înlocuind valorile numerice și efectuând calculele:

$$C_{h,cat} = 552,5 \cdot S_R \cdot \beta \quad (A3.10)$$

consumul de catalizator fiind exprimat în kg/h.

În tabelul A3.7 se prezintă câteva exemple de valori ale consumului orar de catalizator pentru condiții de recirculare (debit, S_R și fracție de împropătare β) citite în figura A3.2.

Tabelul A3.7 Consumurile orare de catalizator, (kg/h) și fracțiile de evacuare alimentară, (β).

Activit. med. în RCSF	Consum/fracție - la debitele de recirculare, (m ³ /h)				
	1	2	5	10	15
0.6	57.8/0.0	34.2/4.3	93.5/2.5	-	-
0.7	93.5/12.5	89.7/6.0	130.9/3.5	127.1/1.7	-
0.8	-	155.5/10.4	168.2/4.5	246.7/3.3	235.5/2.1
0.9	-	-	362.5/9.7	358.9/4.8	471.0/4.2

④ Prin raportarea celor două consumuri orare s-a stabilit consumul specific de catalizator:

$$c_{sp} = C_{h,cat}/C_{h,met} ; \text{ kg/kg} \quad (A3.11)$$

pentru combinațiile de regimuri de recirculare a catalizatorului care permit obținerea diferitelor niveluri de activitate medie în RCSF și pentru valori ale debitului de alimentare cu metanol în domeniul de viteze superficiale stabilit.

Rezultatele acelor calcule, prezentate integral în anexă, sînt prezentate în mod sintetic în reprezentările grafice din figurile A3.3 - A3.5. Calculele au fost efectuate cu programul CONV-4.

A3.5. Concluzii privind regimul preferabil de recirculare a catalizatorului.

Utilizând modul de lucru prezentat se poate stabili regimul de recirculare a catalizatorului care asigură un consum specific minim de catalizator, ținându-se seamă și de alte restricții.

In vederea atingerii acestui obiectiv:

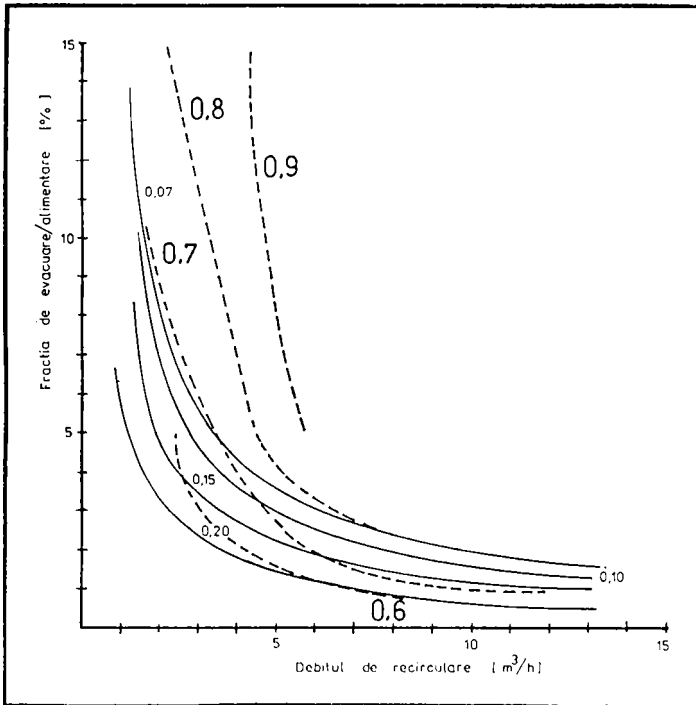


Figura A3.3. Curbele de nivel constant al activității catalizatorului (-----) și cele de consum specific constant de 0,5 kg/kg (—) la $u_{sg} = 0,05$ m/s și $d_B = 0,07; 0,10; 0,15$ și 0,20 m.

- prin examinarea unor reprezentări grafice de tipul celei din figura A3.5 se poate stabili, pentru un nivel de activitate medie impus (de exemplu ținând seamă de selectivitatea catalizatorului la diverse activități), domeniul de condiții de recirculare pentru diferite debite de gaz care îl asigură;

Figura A3.4.

Curbele de nivel constant al activității catalizatorului (-----) și cele de consum specific constant de catalizator de 0,2; 0,3 și 0,5 kg/kg (——) la $u_{sg} = 0,06$ m/s și $d_B = 0,07$ m/s

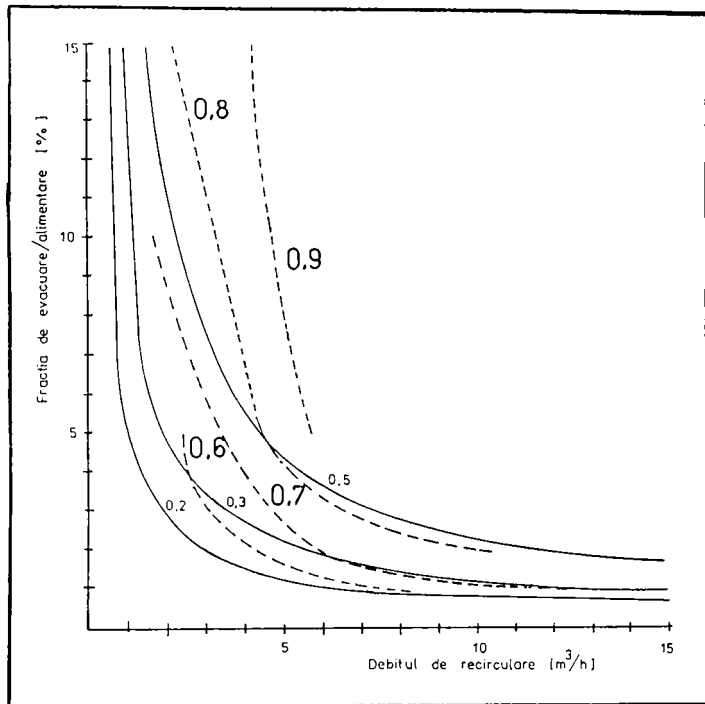
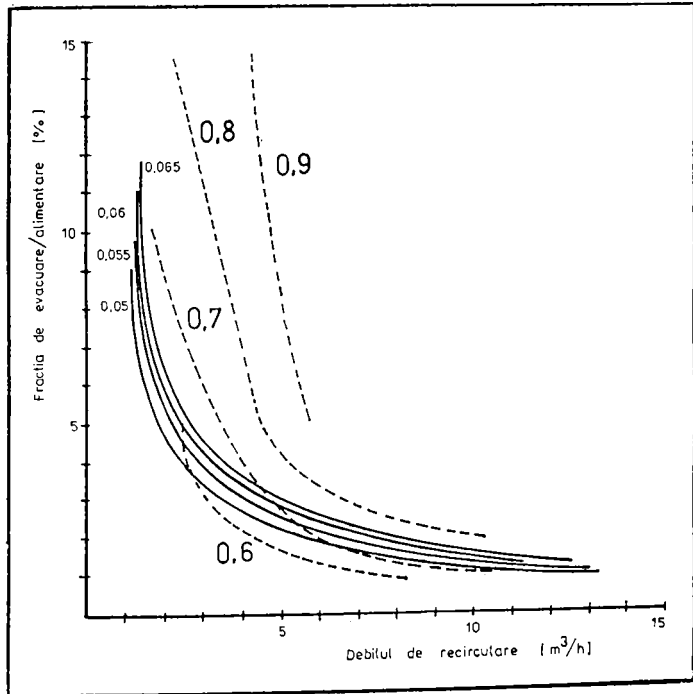


Figura A3.5.

curbele de nivel constant al activității catalizatorului (-----) și cele de consum specific constant de catalizator de 0,5 kg/kg (——) la $d_B = 0,15$ m și $u_{sg} = 0,05$; 0,055, 0,06 și 0,065 m/s



- prin examinarea unor reprezentări grafice de tipul celor din figurile A3.3 și A3.4 se pot stabili, pentru niveluri impuse ale consumului specific de catalizator atît nivelurile de activi-

tate medie la care se poate realiza respectivul consum specific, cât și influența alor parametri cum sînt: caracteristicile distribuitorului de gaz și înălțimea stratului fix (care influențează diametrul bulelor de gaz).

C O N C L U Z I I G E N E R A L E

1. In teza de doctorat s-au examinat o serie de aspecte legate de elaborarea modelelor - ANALIZA - și utilizarea modelelor - SIMULAREA - în domeniul REACTOARELOR CATALITICE IN STRAT FLUIDIZAT.

2. Direcțiile principale de studiu au fost cele privind: tipurile de modele ale RCSF, stabilirea parametrilor hidrodinamici ai stratului fluidizat, calculul nivelului activității catalizatorilor care suferă procese repetate de dezactivare și regenerare. Abordarea acestor direcții este justificată de consecințele economice deosebite pe care le prezintă accesul la cunoașterea performanțelor posibile ale unor procese catalitice complexe.

3. Pentru a sistematiza gama largă de modele matematice din domeniul ingineriei reacțiilor chimice, în lucrare se propune o clasificare pe șase niveluri de elaborare a modelelor RCSF și se prezintă caracteristicile acestor niveluri, cu exemplificări.

4. In lucrare sînt prezentate două proceduri originale de calcul al compoziției de echilibru în sisteme complexe de reacție prin minimizarea funcției de energie liberă a amestecului:

- o procedură, bazată pe metoda Newton generalizată de aflare a extremului unei funcții, care elimină restricția de bilanț de materiale din datele de intrare;

- o procedură, bazată pe tehnica multiplicatorilor Lagrange, care față de alte metode similare cunoscute elimină restricția de bilanț de materiale din datele de intrare și reduce timpul de calcul cu un ordin de mărime în condițiile îmbunătățirii preciziei de calcul cu două ordine de mărime.

Pe baza celei de a doua proceduri s-a realizat un program de calcul care permite determinarea rapida a compoziției de echilibru în sisteme complexe de reacție. In aplicația 1 se demonstrează corectitudinea procedurii prin compararea valorilor calculate cu valori din literatură.

5. Pornind de la examinarea literaturii referitoare la modelele ale stratului fluidizat, se face o clasificare a tipurilor și variantelor de modele matematice publicate în ultimii cca. 30 ani. Se reține modelul bifazic Davidson-Harrison pe baza căruia se propune un model conceptual de ansamblu al RCSF.

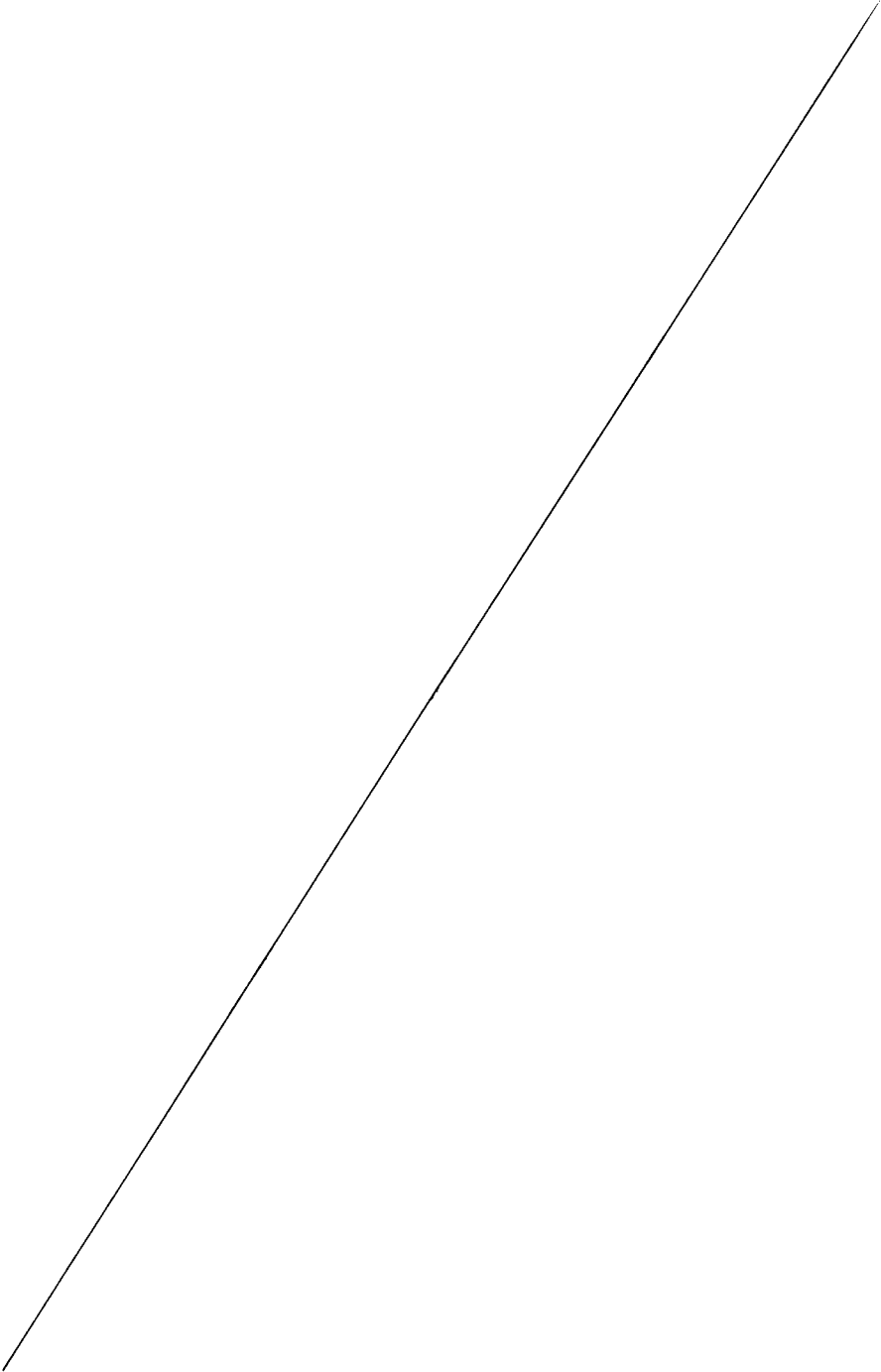
6. Prin examinarea aspectelor importante ale hidrodinamicii stratului fluidizat se elaborează un model matematic de stabilire a parametrilor hidrodinamici, transpus într-un program de calcul. Pornind de la date uzuale de intrare și pentru caracteristici specificate ale distribuitorului de gaz, programul permite stabilirea condițiilor de existență ale unui strat fluidizat, exprimate ca debite și viteze minime și maxime ale gazului, a înălțimii minime a stratului fix, precum și a evoluției diametrului bulelor de gaz în strat.

7. Abordarea fenomenologică a procesului de dezactivare rapidă a catalizatorilor prin depunere de cocs a permis evidențierea faptului (necitat anterior în literatură) că acest proces este o creștere de tip logistic. Pe această bază se propune un model matematic original pentru descrierea evoluției dezactivării rapide a catalizatorilor prin depunere de cocs. Corectitudinea modelului este dovedită prin corelarea în condiții foarte bune a unor seturi de date experimentale. Pentru determinarea rapidă a coeficienților modelului propus s-a elaborat un program de calcul conversațional.

8. Stabilirea momentului de regenerare sau înlocuire a catalizatorilor care se dezactivează în intervale de timp de ordinul lunilor este importantă în conducerea proceselor chimice respective. Pentru rezolvarea acestei probleme s-a elaborat, printr-o abordare specifică programării dinamice, o metoda simplă, ce permite determinarea duratei optime de utilizare a catalizatorului, în vederea maximizării producției obținute într-o perioadă mare de timp. Metoda utilizează date din rapoartele de producție și este transpusă într-un program de calcul, folosirea ei fiind exemplificată în aplicația 2.

9. Determinarea nivelului de activitate a catalizatorului într-un ansamblu RCSF-GSF este în general apreciată ca fiind o problemă dificilă. Prin examinarea comparativă a metodelor de calcul propuse în literatură (pentru care se reconstituie forma corectă a unor relații de calcul citate în mod repetat într-o formă eronată), se justifică opțiunea pentru un model de tip stocastic. Modelul original, elaborat cu folosirea unei tehnici de lucru bazată pe generarea unor numere aleatoare cu o distribuție plată în domeniul $[0 + 1]$, este transpus într-un program de simulare a dinamicii activității catalizatorului în ansamblul RCSF-GSF. Complexitatea modelului a impus verificarea atentă a corectitudinii acestuia. În absența unor date experimentale, corectitudinea modelului s-a demonstrat prin compararea nivelurilor activității medii în stare staționară calculate prin simulare, cu acelea calculate analitic, în cazul unor cinetici de dezactivare și regenerare exponențiale. S-a prezentat apoi influența unor parametri de circulație (debitul de recirculare, fracția de împospătare) asupra activității catalitice, evidențiindu-se modul de acțiune al fiecărui factor. De asemenea, s-a prezentat evoluția unor mărimi în timpul atingerii stării staționare: activități, durate de staționare și vârste ale particulelor de catalizator.

10. Dispunând de garanția corectitudinii rezultatelor obținute prin simulare, s-a trecut, în aplicația 3, la examinarea influenței parametrilor de circulație asupra nivelului staționar al activității medii în RCSF în procesul de conversie catalitică a metanolului, dezactivarea temporară fiind descrisă printr-un model logistic. Calculele, în care s-au luat în considerare domenii de valori ale vitezei superficiale a gazului și ale diametrului bulelor de gaz, fac posibilă identificarea condițiilor de recirculare care conduc la minimizarea consumului specific de catalizator.



BIBLIOGRAFIE

1. Kunii, D și Levenspiel, O., "Fluidization Engineering", J. Willey, New York, 1969.
2. Jinescu, G., "Procese hidrodinamice și utilaje specifice în industria chimică", Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1983.
3. Floarea, O. și Jinescu, G., "Procedee intensive în operațiile unitare de transfer", Ed. Tehnică, București, 1975.
4. Jinescu, G., Balaban, C. și Iacobini, A., Rev. Chim. (București), vol. 37, nr. 3, 1986, p.229.
5. Pop, Gr., Musca, G., Maria, Gh., Straja, S. și Mihail, R., Ind.Eng.Chem.Prod.Res.Dev., vol. 25, nr. 2, 1986, p.208.
6. Mihail, R., "Reactoare chimice. Analiză - Dimensionare", I.P.B., 1971.
7. Mihail, R., "Modelarea reactoarelor chimice", Ed. Tehnică, București, 1975.
8. Mihail, R. și Muntean, O., "Reactoare chimice", Ed Didactică și Pedagogică, București, 1983.
9. Thoenes, D., Chem.Eng.Sci., vol. 35, nr. 12, 1980, p.1840.
10. Slinko, R., Kin i katal., vol. X, nr. 5, 1969, p.957.
- 10a. Kafarov, V., "Methodes cybernetiques et technologie chimique", Ed. Mir, Moscou, 1974.
11. Vîlcu, R., "Termodinamica chimică", Ed. Tehnică, București, 1975.
12. Muntean, O., Woinarosky, A. și Bozga, Gr., "Aplicații la calculul reactoarelor chimice", Ed. Tehnică, București, 1984.
13. Murgulescu, I.G. și Vîlcu, R., "Introducere în chimia fizică", vol. III, "Termodinamica chimică", Ed. Academiei, București, 1982.
14. Mihail, R., Radu, C.V. și Belcea, I.M., "A 4-a sesiune republicană de chimie fizică generală și aplicată", București, 1974.
15. Mihail, R., Radu, C.V. și Belcea, I.M., Revue Roumaine de Chimie, vol. 23, nr. 5, 1978, p.681.
16. White, W.B., Johnson, S.M. și Dantzig, G.B., J.Chem.Phys., vol. 28, 1958, p.751.

17. Boudart, M., "Heterogeneous Catalysis", în "Physical Chemistry, An Advanced Treatise", ed. Eyring, H., Henderson, D. și Jost, W., New York, 1975.
18. Hinshelwood, C.N., "Kinetics of Chemical Change", Oxford University Press, 1941.
19. Hougen, O.A. și Watson, K.M., "Chemical Process Principles", Part 3, în "Kinetics and Catalysis", J. Willey, New York, 1947.
20. Shinnar, R. și Feng, Ch.A., Ind.Eng.Chem.Fundam., vol. 24, nr. 2, 1985, p.153.
21. Aris, R, "The Optimal Design of Chemical Reactors", Academic Press, New York, 1960.
22. Chilton, T.C. și Colburn, A.P., Ind.Eng.Chem., vol. 26, 1934, p.1183.
23. Carberry, J.J., "Chemical and Catalytic Reaction Engineering", McGraw Hill, New York, 1976.
24. Froment, F.G. și Bischoff, B.K., "Chemical Reactor. Analysis and Design", J. Willey, New York, 1979.
25. Roberts, G., Chem.Eng.Sci., vol. 27, nr.12, 1972, p.1409.
26. Petersen, E.E., Chem.Eng.Sci., vol. 20, nr. 6, 1965, p.587.
27. Smith, J.M., "Chemical Engineering Kinetics", McGraw Hill, New York, 1970.
28. Satterfield, C.N., "Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis", M.I.T. Press, Cambridge, Mass., 1970.
29. Weisz, P.B. și Hicks, J.S., Chem.Eng.Sci., vol. 17, nr. 2, 1962, p.265.
30. Zenz, F.A. și Othmer, D.F., "Fluidization and Fluid Particle Systems", Reinhold, New York, 1960.
31. Davidson, J.F. și Harrison, D., "Fluidized Particles", Cambridge University Press, Cambridge, 1963.
32. Davidson, J.F. și Harrison, D. (editori) "Fluidization", Academic Press, London and New York, 1971.
33. Johnstone, H.F., Batchelor, J.D. și Shen, C.Y., A.I.Ch.E. Journal, vol. 1, 1955, p.318.
34. Shen, C.Y. și Johnstone, H.F., A.I.Ch.E. Journal, vol. 1, nr.2, 1955, p.349.
35. Mathis, J.F. și Watson, C.C., A.I.Ch.E. Journal, vol. 2, nr.1, 1956, p.158.
36. Lewis, K.W., Gililand, E.R. și Glass, W.A., A.I.Ch.E. Journal, vol. 5, nr.3, 1959, p.412.

37. May, W.G., Chem.Engn.Progr., vol. 55, 1959, p.49.
38. Gomezplata, A. și Schuster, W.W., A.I.Ch.E.Journal, vol. 6, nr. 2, 1960, p.454.
39. Van Deemter, J.J., Chem.Eng.Sci., vol. 13, nr. 1, 1961, p.143.
40. Lanneau, K.P., Trans.Inst.Chem.Eng.(London), vol. 38, nr.1, 1960, p.125.
41. Orcutt, J.C., Davidson, J.F. și Pigford, R.L., Chem.Eng. Progr.Symp.Ser.,No.38, 1962, p.1.
42. Partridge, B.A. și Rowe, P.N., Trans.Inst.Chem.Eng.(London), vol. 44, nr.2, 1966, p.349.
43. Kato,K. și Wen, C.Y., Chem.Eng.Sci., vol. 24, nr. 7, 1969, p.1351.
44. Fryer, C. și Potter,O.E., Powder Technol.,vol6,1972,p.317.
45. Mori, S. și Wen, C.Y., A.I.Ch.E.Journal,vol.21,nr.1,1975, p.109.
46. Mori, S. și Muchi, I., J.Chem.Eng.Japan,vol.5,1972,p.251.
47. Horio,M. și Wen,C.Y., A.I.Ch.E.Symposium Series No 161, vol. 73, 1977, p.9.
- 48a. Lapidus, L. și Amundsen, N. (editori) "Chemical Reactor Theory", Prentice Hall,Englewood Cliffs, New York, 1977.
48. Davidson, J.F., Harrison, D, Darton, R.C. și La Nauze, R.D., "The Two-Phase Theory of Fluidization and its Application to Chemical Reactors"; în 48a p.583.
49. Bukur, D., Caram, H.S. și Amundsen, N.R., "Some Model Studies of Fluidized Bed Reactors"; în [48a] p.686.
50. Kunii, D. și Levenspiel, O.,Ind.Eng.Chem.Fundam., vol. 7, nr. 4, 1968, p.446.
51. Fryer, C. și Potter, O.E., Ind.Eng.Chem.Fundam., vol. 11, nr. 4, 1972, p.388.
52. Fan, L.T. și Fan, L.-S., Chem.Eng.Sci., vol.44,nr.1,1979,p.171.
53. Wan, L.-S. și Fan, L.T.,A.I.Ch.E.Journal, vol. 26, nr.1, 1980, p.139.
54. Irani, R.K.,Kulkarni, B.D. și Doraiswamy, K.L., Ind.Eng.Chem. Process.Des.Dev., vol. 19, nr. 1, 1980, p.24.
55. Overturf, B.W. și Reklaitis, G.V., A.I.Ch.E.Journal, vol. 39, nr. 5, 1983, p. 810.
56. Mihail, R. și Grozeanu, I., "Estimarea secvențială aplicată sistemelor chimice", Ed Academiei, București, 1986, p.280.
- 56a. Errazu, A.F., De Lasa, H.I. și Sarti, F., The Can.J.of Chem. Eng., vol. 57, nr. 4, 1979, p.191.

57. Lewis, W.K., Gililand, E.R. și Bauer, W.C., Ind.Eng.Chem., vol. 41, 1949, p.1104.
58. Kozeny, J., Ber.Wien.Akad.Math.-naturw.k.l.Abt.V-a,136,271, 1927; cit.cf.[2].
59. Wen, C.Y. și Yu, Y.H., A.I.Ch.E.Journal, vol.12,nr.4,1960,p.610.
60. Rowe, P.N., Trans.Inst.Chem.Engineers,vol. 39, 1926, p.869, cit.cf. [2].
61. Richardson, J.F., "Incipient Fluidization and Particulate Systems"; în [32], p.35.
62. Lewa, M., "Fluidization", McGraw Hill, New York, 1960.
63. Brown, G.G. ș.a. "Unit Operations", J. Willey, New York, 1950.
64. van Landeghem, H., Chem.Eng.Sci.,vol.35,nr.10,1980,p.1912.
65. Rowe, P.N., "Chemical Reaction Engineering", A.C.S.Symp. Series, No. 65, Houston, 1978, p.346.
66. Werther, J., Chem.Eng.Techn., vol. 48, nr. 4, 1976, p.339a.
67. Werther, J., Ger.Chem.Eng., vol. 1, nr. 3,1978, p.243.
68. Darton, R.C., La Nauze, R.D., Davidson, J.F. și Harrison, D., Trans.Inst.Chem.Engrs., vol. 55, nr. 3, 1977, p.274.
69. Geldart, D., Ph.D. Dissertation, University of Bradford, U.K., 1971; cit.cf. [48].
70. Zenz, F.A., "Regimes of Fluidized Behaviour"; în [32], p.16.
71. Lane, W.R. și Green, H.L., "Surveys in Mechanics", Cambridge, New York, 1956; cit.cf. [2].
72. Molerus, O. și Kurtin, M., Chem.Eng.Sci.,vol.41,nr.10,1986, p.2685.
73. Molerus, O. și Kurtin, M., Chem.Eng.Sci.,vol.41,nr.10,1986, p.2693.
- 74a. Davidson, J.F. și Keairns, D.L.,(editori) "Fluidization - Proceedings of the Second Engineering Foundation Conference, 1978", Cambridge University Press, Cambridge, U.K.,1978.
74. Wen, C.Y., Krishnan, R., Khosravi, R. și Dutta, S., "Dead Zone Heights near the Grid of Fluidized Beds"; în [74a], p.32.
75. Dankwerts, P.V., Chem.Eng.Sci., vol. 2, 1953, p.1.
76. Yagi, S. și Aochi, T., comunicare la "Society of Chemical Engineers (Japan) Spring Meeting 1955"; cit.cf.[1].
77. Wen, C.Y. și Hashinger, R.F., A.I.Ch.E.Journal, vol. 6, nr. 1, 1960, p.220.

- 78a. Delmon, B și Froment, F. (editori), "Catalyst Deactivation-
Proceedings of the International Symposium,
Antwerp, oct. 13-15, 1980", Elsevier Scientific,
Amsterdam, 1980.
78. Delmon, B. și Grange, F., "Solid State Phenomena in Ageing
and Deactivation of Catalysts"; în [78a], p.507.
79. Hegedus, L.L. și McCabe, R.W., "Catalyst Poisoning"; în
[78a], p.471.
80. Denny, P.J. și Twigg, M.V., "Factors determining the Life
of Industrial Heterogeneous Catalysts"; în [78a],
p.577.
81. Voorhies, A.jr., Ind.Engn.Chem., vol. 37, 1945, p.318.
82. Appleby, W.G., Gibbson, J.W. și Good, S.M., Ind.Eng.Chem.
Proc.Des.Devpt., vol. 1, nr. 1, 1962, p.102.
83. Langner, B.E. și Meyer, S., "The Mechanism of Coke Formation
in the Reaction of Butadiene on Calcined $\text{Na NH}_4\text{-Y}$ ";
în [78a], p.91.
84. Butt, J.B., Adv.Chem.Ser., nr. 109, 1972, p.259.
85. Butt, J.B., A.C.S.Symp.Ser., No. 72, 1978, p.283.
86. Dumez, J.F. și Froment, G.F., Ind.Eng.Chem.Proc.Des.Devpt.,
vol. 15, nr.3, 1976, p.291.
87. Froment, G.F., "ACantitative Approach of Catalyst Deactivation
by Coke Formation"; în 78a, p.1.
88. Moeller, A.D. și Bartolomew, C.H., "Am.Chem.Soc.Div.Fuel.
Chem.Prepr.", vol. 25, nr.2, 1980, p.70.
89. Pop, Gr., comunicare la Microsimpozionul ICECHIM 1986.
90. * * * "Curs de prognoză", Universitatea București, 1975.
91. Levandowski, R., "Systeme der langfristigen Prognose", MBP,
Dortmund, 1970.
92. Radu, C.V., Mihail, R. și Pop, Gr., Rev.Chim.(București),
vol. 38, nr. 4, 1987, p.331.
93. Willey, R.J. și Kittrell, J.R., Ind.Eng.Chem.Prod.Res.Dev.",
vol. 23, nr. 2, 1984, p.208.
94. Radu, C.V., Rev.Chim.(București), vol.38, nr. 5, 1987, p.406.
95. Satterfield, Ch.N., "Heterogeneous Catalysis in Practice",
McGraw Hill, New York, 1980, p.276.
96. Hagerbaumer, W.A. și Lee, R., Oil Gas J., vol. 45, nr. 5,
1947, p.76.
97. Johnson, M.F.L. și Mayland, H.C., Ind.Eng.Chem., vol. 47,
nr. 1, 1955, p.122.
98. Adelson, S.V. și Zaitova, A. Ya.A., Int.Chem.Eng., vol. 2,
nr. 2. 1962. p.360.

99. Adelson, S.V. și Zaitova, A.Ya.A., Int.Eng.Chem., vol. 3, nr. 1, 1963, p.16.
100. Weisz, P. și Goodwin, R.D., J.Catal., vol.6,nr.3,1966,p.227.
101. Masoth, F.E., Ind.Eng.Chem.Proc.Des.Dev., vol. 6, nr. 2, 1963, p.200.
102. Bowman, W.H., Sc.D.Thesis, M.I.T., Cambridge, Mass., 1956; cit.cf. [95].
103. Behie, L.A.și Kehoe, P., A.I.Ch.E.Journal,vol.19,nr.6,1973,p.1070
104. Petersen, E.E.,A.I.Ch.E.Journal,vol.6,nr.2 ,1960,p.488.
105. Gwyn,J.E. și Colthart,J.D.,A.I.Ch.E.Journal,vol.15,nr.6,1969, p.932.
106. Colthart, J.D., Collins, D.J. și Gwyn, J.E., Chemical Engineering(London),vol. 2, nr. 1, 1971, p.63.
107. Weng, H-S și Chen T-L, Chem.Eng.Sci.,vol.35,nr.4,1980,p.915.
108. Randolph, A.D. și Larson. M.A., Chem.Eng.Sci., vol. 35, nr. 4, 1980, p.915.
109. Himmelblau, D.M. și Bischoff, K.B., "Process Analysis and Simulation", New York, 1971.
110. Fridstein. I.L. și Cecik, E.I., "Sinteza monomerov dlia proizvodstva sinteticeskovo kauciuka", Goshimizdat, Moskva, 1960, p.4.
111. Vvedenskii, A.A., "Termodinamiceskie ræetî neftehimiceskih proçessov", Gostoptehizdat, Moskva, 1960.
112. Harvey, B.M. și Mills, G.A., Hydrocarbon Process., vol. 59, nr.2, 1980, p.67.
113. * * * Anuarul statistic al R.S.R., anii 1980-1986.
114. * * * A.P.I., "Technical Data Book", New York, 1966.
115. Reid, C.R. și Sherwood, T.K., "The Properties of Gases and Liquids", McGraw Hill, New York, 1966.
116. Dalla Valla, Heating, Piping, Air Conditioning, nr. 4, 1932, p.639.
117. Miller,A. și Langwinuk, M., Ind.Engn.Chem., vol. 43, nr. 5, 1951, p.1220.
118. Rudd, D.F., Can.J. of Chem.Eng., vol. 40, nr. 10, 1962, p.197.

LISTA PROGRAMELOR

de calcul din volumul ANEXA

<u>Identificatorul</u>	<u>Scopul elaborării programului</u>
REGR-LIN	Regresia liniară în coordonate semilogaritmice - pentru relația (3.44)
REGR-PAR	Regresia parabolică în coordonate logaritmice - pentru relația (3.52e)
REGR-GEO	Regresia geometrică - pentru relațiile (3.52h) și (3.54b)
D-68-CCT	Stabilirea parametrilor modelului logistic
PYD3-1	} Subrutine funcții pentru reprezentări grafice tridimensionale - fig. 4.7 și 4.8
PYD3-2	
PYD3-3	
REACTREG	Calculul dinamicii activității catalizatorului în ansamblul RCSF-GSF, programul de bază
RG-HIST	Stabilirea influenței numărului de particule asupra dinamicii și a nivelului staționar al activității catalizatorului în ansamblul RCSF-GSF
RG-MED	Calculul simplificat al activității catalizatorului
A6162	Utilitar, elaborarea tabelelor 6.1, 6.2, 6.4
SIM-R-G1	Studierea influenței unor mărimi de intrare asupra nivelului staționar al activității catalizatorului în ansamblul RCSF-GSF
AUTOCOV	Autocorelația DS ale unei particule de catalizator
ECHCOMP	Calculul echilibrului chimic în sisteme complexe de reacție
ALTAB1	Pregătirea datelor de intrare privind funcțiile de energie liberă - tabelele Al.1-Al.5
ALTAB2	Calculul formulelor moleculare ale alimentării - tabelul Al.6
ALTAB3	Prezentarea comparativă și analiza statistică

	a rezultatelor din aplicația 1 - tabelele A1.7 și A1.8
A2DATE	Regresia parabolică pentru aplicația 2
A2FUNCT	Subrutina funcție pentru reprezentarea grafică din fig. A2.1
DOPTCAT	Calculul duratei optime a perioadei de funcționare a catalizatorului - tabelele A2.3 și A2.4
HIDRO-2	Calculul parametrilor hidrodinamici ai stratului fluidizat - tabelele A3.1 și A3.2
DEZ-86	Stabilirea parametrilor modelului logistic din aplicația 3
A3-DEZ	Comparația statistică între valorile calculate și cele experimentale privind dezactivarea catalizatorului din aplicația 3
A3-SIMRG	VARIANTĂ DE PROGRAM PENTRU CALCULUL DINAMICII ACTIVITĂȚII CATALIZATORULUI ÎN ANSAMBLUL RCSF-GSF
SIM-A3	VARIANTĂ DE PROGRAM PENTRU CALCULUL NIVELURILOR STAȚIONARE ALE ACTIVITĂȚII CATALIZATORULUI ÎN ANSAMBLUL RCSF-GSF
CONV-4	Calculul conversiei metanolului și al consumurilor specifice de catalizator.

S-au folosit o serie de programe din biblioteca matematică și pachetul de programe pentru reprezentări grafice GUS ale unui sistem de calcul WANG MVP.