

大差异双分散循环流化床多场耦合数值模拟

宋晨¹, 王龙延², 王斯民¹

(1. 西安交通大学化学工程与技术学院, 710049, 西安;
2. 中石化炼化工程(集团)有限公司洛阳技术研发中心, 471003, 河南洛阳)

摘要: 为探讨颗粒双分散效应对气固流化体系综合性能的影响, 对大差异双分散循环流化床进行了多场耦合数值模拟。采用欧拉双流体模型和能量最小多尺度原理(EMMS)介尺度曳力模型, 对 Geldart A 类与 B 类颗粒组成的气固体系流动特性进行模拟研究; 引入丙烷脱氢(PDH)反应动力学模型, 对体系的传热和反应性能进行了相应探究; 基于两类颗粒在循环流化床内的快速传热与分离, 进一步提出流化催化裂化(FCC)与丙烷脱氢工艺耦合思路, 初步论证了其可行性。数值模拟结果显示: 因大差异双分散特性影响, 两颗粒相在流化稳定时体现为分离态, 存在稳定的分离层, B 类颗粒处于鼓泡流化状态, A 类颗粒处于湍动流化状态; 丙烷入口温度为 30 °C、入口速度为 0.1 m·s⁻¹、催化剂初始床层温度及循环温度为 700 °C 时, 该耦合工艺可将催化剂温度降低至 669 °C, 也可进一步实现丙烷到丙烯的良好转化, 转化率可达 95% 以上。研究表明了该耦合工艺的可行性, 可在优化提升管内反应条件的同时, 进一步获得更高附加值的轻烃油气产品。该研究可为深入理解气固体系内颗粒双分散效应的影响提供一定参考, 所提耦合工艺可为 FCC 工艺优化提供新思路。

关键词: 大差异双分散; 工艺耦合; 流动特性; 反应动力学

中图分类号: TQ021.1; O359 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtuxb202111020 **文章编号:** 0253-987X(2021)11-0181-11



OSID 码

Multi-Field Coupling Numerical Simulation of Large-Difference Bidisperse Circulating Fluidized Bed Reactor

SONG Chen¹, WANG Longyan², WANG Simin¹

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 2. Luoyang Research and Development Center of Technology, Sinopec Engineering (Group) Co. Ltd., Luoyang, Henan 471003, China)

Abstract: In order to study particle dispersity effect on the comprehensive performance of gas-solid fluidized system, a multi-field coupling numerical simulation of large-difference bidisperse circulating fluidized bed reactor is carried out. Firstly, on the basis of Eulerian two-fluid model and EMMS mesoscale model, numerical simulation is conducted on the dynamic characteristic of a gas-solid system containing both Geldart A and B particles. Then by introducing the propane dehydrogenation kinetic reaction model, heat transfer and reaction performances are also studied. Finally, based on the rapid heat transfer and the separation of these two kinds of catalyst particles in circulating fluidized bed, an idea of coupling fluid catalytic cracking (FCC) and propane dehydrogenation (PDH) process is further proposed, and the feasibility is discussed preliminarily. Simulation results show that resulting from large-difference bidisperse

收稿日期: 2021-05-30。 作者简介: 宋晨(1996—),男,博士生;王龙延(通信作者),男,教授级高级工程师。 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51676146)。

网络出版时间: 2021-07-19

网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/61.1069.T.20210716.1506.010.html>

characteristic, the two particle phases show hierarchical distribution in steady fluidizing state with a pronounced segregation layer, where Geldart B-type particles are in bubbling fluidizing state and Geldart A-type particles are in turbulent fluidizing state. At propane inlet temperature of 30 °C and inlet velocity of $0.1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, and at both catalyst initialized bed temperature and regeneration temperature of 700 °C, the coupling process could decrease catalyst temperature to 669 °C and further realize efficient conversion of propane to propylene with a conversion rate above 95%. The feasibility of this coupling process is verified, and it could optimize and rise reaction condition and at the same time further achieve higher-valued final products. This research could provide certain reference for the study of the dispersity effect of particles in gas-solid system, and the proposed coupling process could become a new idea on the process optimization of FCC technology.

Keywords: large-difference bidisperse; process coupling; flow characteristics; reaction kinetics

流化催化裂化(FCC)工艺在炼油工业中起着至关重要的作用,它被广泛用于重油轻质化,生产附加值更好的轻质油,例如汽油和烯烃原料,全世界几乎一半的汽油和3%的丙烯都是通过FCC工艺生产^[1-2]。

在催化裂化反应中,剂油比和油剂接触温度是反应速率和反应选择性的主要影响因素^[3-4]。提高反应的剂油比可通过降低再生催化剂温度或原料预热温度来实现,考虑到操作对原料雾化及气化效果的影响,工业上通常采用降低再生催化剂温度的方式;而油剂接触温度也由催化剂再生温度决定,催化剂再生温度过高,常会导致原料的过度热裂化和严重的焦化^[5-7]。为了降低参与重油提升管反应的催化剂温度、提高反应剂油比,UOP公司陆续提出X设计技术、Rx-Cat技术和Petro-FCC技术,将重油提升管待生催化剂部分循环,与再生催化剂混合换热后完成催化裂化反应^[8-9];中石化洛阳工程有限公司以增产丙烯和清洁油品为目的,进一步提出第三代灵活多效催化裂化(FDFCC-III)工艺,将部分循环的活性仍较高的汽油提升管待生剂与重油提升管再生催化剂混合降温,再进入重油提升管进行下一流程反应^[9-10]。FCC工艺中催化剂再生温度约为700 °C,以上这些改良工艺则均可将油剂接触温度降低至590~610 °C,因此可在实现大剂油比的同时有效抑制油气的过度热裂化和焦化现象^[8-10]。

丙烷是一种基础的化工原料,经聚合或环氧化反应常被用于生产多种高附加值的化学品^[11-14]。目前丙烷脱氢(PDH)最常用的工艺为Lummus公司的Catofin工艺和UOP公司的Oleflex工艺^[15-16],除此之外,还有流化催化裂化、蒸汽裂化(SC)和甲醇制烯烃(MTO)工艺^[17-19]。PDH反应是一类强吸

热、平衡控制的反应,转化率受热力学限制,反应温度常在550 °C以上^[20-21]。

因此本文考虑结合FCC工艺再生催化剂热量过剩与PDH工艺的强吸热反应特性,尝试将两工艺耦合,在实现大剂油比与低油剂接触温度的同时增产丙烯。

该耦合工艺中的催化剂包含FCC催化剂与PDH催化剂两类,其中FCC催化剂作为循环载体进行反应供热,PDH催化剂为反应催化剂,因此需首先考虑两类颗粒在循环流化床内的混合流化过程。van Wachem等发现,对于双分散流化系统而言,两颗粒在较低气速下的运动受气固曳力主导倾向于分离^[22]。Zou等对双分散鼓泡流化床内颗粒停留时间分布进行数值模拟分析,发现在双分散特性影响下,颗粒在反应器内的停留时间较单分散情况下变短^[23]。考虑到双分散特性对气固曳力的修正,Ahmad等提出双分散鼓泡流化床曳力模型^[24-25]。佟颖等则进一步对该模型在不同流化状态下的适用性进行了研究,发现模型不适用于过渡流化状态的鼓泡床^[26]。目前国内外在双分散流化床领域的相关研究仍处于较基础的阶段,主要集中于对流动特性的探索,双分散流化体系内多场耦合研究亟待发展。

基于PDH反应动力学模型,本文对于大差异双分散颗粒循环流化床内流动、传热及反应进行多场耦合数值模拟研究,对所提出的新型耦合工艺的可行性进行了初步探索。

1 数值计算模型

1.1 物理模型

本文提出的FCC-PDH耦合工艺路线如图1所

示,与传统工艺在装置上最大的区别在于,该工艺用一个双分散颗粒流化床替代了传统工艺中的预提升器结构,在工艺上的区别主要概括为两点:①本文提出的耦合工艺将传统 FCC 出口的丙烷产品回炼,并在双分散流化床中进一步发生脱氢反应,同时丙烷及其反应产物也起预提升蒸汽作用,而传统工艺中无提升管回炼这一工艺环节,通过单独引入预提升蒸汽,在预提升器中实现 FCC 催化剂的混合和预提升;②耦合工艺中,双分散流化床反应器和再生斜管内的颗粒组成均为 FCC 催化剂(循环载热体)和 PDH 催化剂(反应催化剂)两类颗粒,而传统工艺的预提升混合器内仅存在 FCC 催化剂一类颗粒。

该新工艺的优势可归纳为以下三点:①通过将 FCC 提升管出口产品中的丙烷完全或部分回炼,可进一步提升丙烯收率,优化产品中轻烃的组成;②由于 PDH 反应为强吸热反应,可有效移除 FCC 再生催化剂的高温余热,进而降低提升管内油剂接触温度,避免原料过度热裂解;③通过两种颗粒混合,可进一步增大提升管内反应剂油比,提升 FCC 催化裂化反应深度。

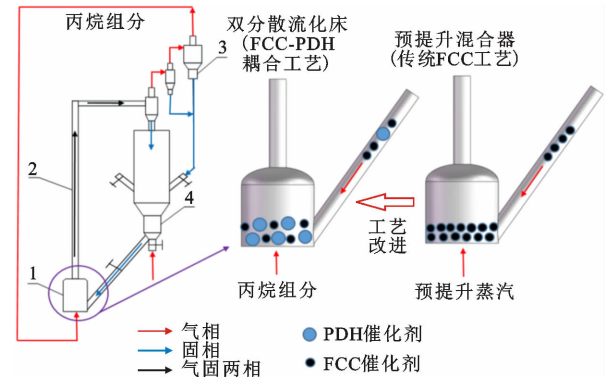


图 1 FCC-PDH 耦合工艺路线

Fig. 1 Schematic diagram of FCC-PDH coupling process route

本文中双分散循环流化床结构如图 2 所示,提升管出口回炼的丙烷由反应器底部入口进入,产品及循环催化剂由顶部出口逸出,循环催化剂再生后经再生斜管重新进入反应器,边界质量通过自定义函数(UDF)完成相应的耦合。具体的物理模型几何尺寸如表 1 所示。

1.2 控制方程

1.2.1 守恒方程 质量守恒方程为

$$\frac{\partial}{\partial t}(\alpha_q \rho_q) + \nabla \cdot (\alpha_q \rho_q \mathbf{v}_q) = \dot{m}_{pq}$$

(1)

式中: α_q 为 q 相体积分数; ρ_q 为 q 相密度; $\mathbf{v}_{qj}$ 为 q 相在 j 方向上的速度; $\dot{m}_{pq}$ 为离散相或其他自定义源项产生的附加质量。

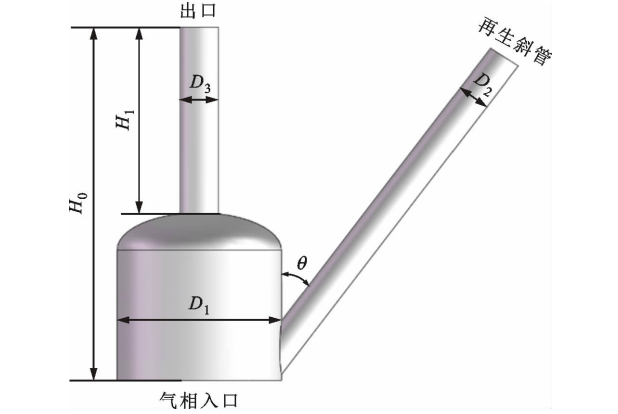


图 2 双分散循环流化床结构

Fig. 2 Schematic diagram of bidisperse circulating fluidized bed

表 1 双分散循环流化床物理模型的几何尺寸
Table 1 Geometric parameters of bidisperse circulating fluidized bed

几何参数	数值
反应器筒体直径 D_1 /mm	3 800
再生斜管直径 D_2 /mm	800
出口管直径 D_3 /mm	700
出口管长 H_1 /mm	4 200
反应器高度 H_0 /mm	8 000
再生斜管倾角 θ /($^{\circ}$)	35

动量守恒方程为

$$\begin{aligned} &\frac{\partial}{\partial t}(\rho_q \alpha_q \mathbf{v}_q) + \nabla \cdot (\rho_q \alpha_q \mathbf{v}_q \mathbf{v}_q) = \\ &\nabla \cdot (\mu_{qe} \alpha_q \nabla \cdot \mathbf{v}_q) + \alpha_q (\rho_q \mathbf{g} - \nabla \cdot \mathbf{P}) + \\ &\nabla \cdot [(\xi_q - \frac{2}{3} \mu_q) \nabla \cdot \mathbf{v}_q] + \sum_{p=1}^n \beta_{pq} (\mathbf{v}_p - \mathbf{v}_q) \end{aligned} \quad (2)$$

式中: μ_{qe} 为 q 相有效黏度; $\mathbf{g}$ 为重力加速度; $\mathbf{P}$ 为压力; ξ_q 为 q 相容积黏度; μ_q 为 q 相动力黏度。式(2)等号右边最后一项为相间动量交换项,相间动量传递系数基于文献[24-25]提出的双分散能量最小多尺度原理(EMMS)曳力模型进行计算。

能量守恒方程为

$$\begin{aligned} &\frac{\partial}{\partial t}(\rho_q \alpha_q (C_p T)_q) + \nabla \cdot (\rho_q \alpha_q \mathbf{v}_q (C_p T)_q) = \\ &\nabla \cdot (\frac{\mu_{qe}}{\sigma_h} \alpha_q \nabla \cdot (C_p T)_q) + \sum_{p=1}^n h_{pq} (T_p - T_q) + Q_r \end{aligned} \quad (3)$$

式中: C_p 为比热容; T 为温度; σ_h 等于 1; h_{pq} 为相间传热系数; Q_r 为反应热。式(3)等号右边第二项和最后一项分别表示相间传热项与系统能量在化学反应前后的变化,相间传热系数与颗粒瞬时 Nusselt 数相关,相应的 Nusselt 数由 Gunn 提出的实验关联式计算而得。

1.2.2 湍流方程 标准 $k-\epsilon$ 湍流模型广泛用于气固流化床的模拟中,具有较高的鲁棒性、经济性,且可对大范围湍流进行合理预测。鉴于此,本文采用标准 $k-\epsilon$ 湍流模型进行湍流场描述,各相的湍流耗散率 ϵ_q 和湍流动能 k_q 需嵌套迭代求解,描述如下

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\rho_q \alpha_q \epsilon_q) + \nabla \cdot (\rho_q \alpha_q \mathbf{v}_q \epsilon_q) = \\ \nabla \cdot \left(\frac{\mu_{qc}}{\sigma_\epsilon} \alpha_q \nabla \cdot \boldsymbol{\epsilon}_q \right) + \frac{\epsilon_q}{k_q} \left(C_1 \sum_{p=1}^n G_{qp} - C_2 \alpha_q \epsilon_q \rho_q \right) \end{aligned} \quad (4)$$

式中: σ_ϵ 设为 1.3; C_1 设为 1.44; C_2 设为 1.92。

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\rho_q \alpha_q k_q) + \nabla \cdot (\rho_q \alpha_q \mathbf{v}_q k_q) = \\ \nabla \cdot \left(\frac{\mu_{qc}}{\sigma_k} \alpha_q \nabla \cdot \mathbf{k}_q \right) + \sum_{p=1}^n G_{qp} - C_D \alpha_q \epsilon_q \rho_q \end{aligned} \quad (5)$$

式中: σ_k 设为 1; C_D 设为 0.85。

1.3 反应动力学模型

基于文献[1,6]中采用的集总反应动力学理论,本研究考虑理想状况下的 PDH 反应过程,化学方程式如下式



相应的 C_3H_8 的转化速率表达如下

$$r = k(\rho_g \alpha_{\text{C}_3\text{H}_8}) \rho_s \epsilon_s / \epsilon_g \quad (7)$$

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{R_g T}\right) \quad (8)$$

式中: k 为反应速率常数,依据阿伦尼乌斯公式进行计算; ϵ_s 和 ϵ_g 分别为 PDH 催化剂与气相总体的局部体积分数; ρ_s 为 PDH 催化剂颗粒密度; $\rho_g \alpha_{\text{C}_3\text{H}_8}$ 为 C_3H_8 的质量。相应的反应热表达式如下

$$Q_r = \Delta h k (\rho_g \alpha_{\text{C}_3\text{H}_8}) \rho_s \epsilon_s / (\epsilon_g M_{\text{C}_3\text{H}_8}) \quad (9)$$

式中:焓变 Δh 为 $-113 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

2 网格划分与求解策略

2.1 网格划分与无关性验证

为提高计算精度,采用如图 3 所示多面体网格进行网格划分。进一步,本文进行了相应的网格无关性验证,追踪各网格数下 1 200 mm 床层截面 PDH 催化剂的体积分数,达到稳定后取 10 s 内的平均值,图 4 给出了无关性验证结果。当网格数达

到 1 238 314 后,该截面 PDH 催化剂体积分数变化很小,因此综合考虑计算速度和计算精确度,本文在此网格数下进行后续的研究计算。

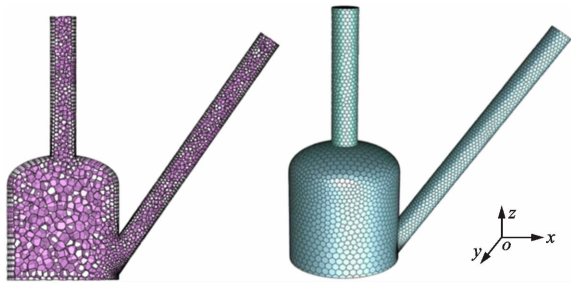


图 3 多面体网格示意图

Fig. 3 Schematic diagram of generated polyhedral mesh

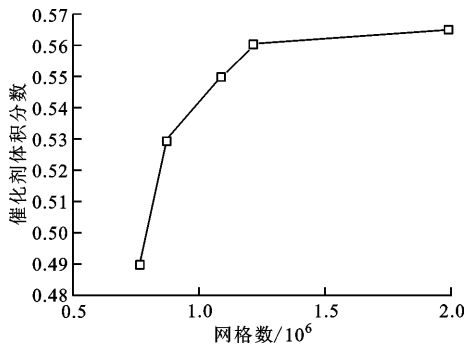


图 4 网格无关性验证结果

Fig. 4 Grid independence validation result

2.2 求解方法与边界条件

反应器入口与出口分别设为速度入口和压力出口,气体入口为纯丙烷进料,丙烷进气速度为 $0.1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$,即系统处理量为 $6 \text{ t} \cdot \text{h}^{-1}$,丙烷初始温度为 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 。逸出的催化剂全部循环至催化剂入口,循环催化剂再生温度设为 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 。详细的计算初始化信息如表 2 所示,由粒径和相应的颗粒密度可以看出,两颗粒分属 Geldart A 类与 B 类颗粒,因此本文

表 2 数值模拟初始化设置

Table 2 Initialization settings in calculation

参数	数值	
	循环载热体	PDH 催化剂
颗粒粒径/ μm	60	400
颗粒密度/ $(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	1 400	2 700
颗粒比热容/ $(\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	780	950
导热系数/ $(\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	35	0.58
初始温度/K	973	973
初始床高/mm	2 000	2 000
初始床层催化剂体积分数/%	22.9	59.998

研究对象为大差异双分散颗粒流化体系。采用相间耦合中压力耦合方程组的半隐式方法进行压力-速度耦合,采用基于节点的格林高斯方法进行梯度离散,动量方程、能量方程、湍流方程等均采用二阶格式进行离散。瞬态时间步长设为 0.001 s。

3 数值模拟结果与分析

3.1 流动模型验证

本次研究采用文献[27]中的实验数据对双分散气固流化床流动模型进行验证。引入分离效率概念,就脉冲式气流对双分散颗粒流化床流化效果的影响进行了探究。分离效率是流化稳定状态下床层顶部悬浮颗粒组分体积分数与初始值的比值。图 5 给出了相应的脉冲式流化床实验装置,图 6 给出了脉冲式流化床三维数值模型,反应器总高为 500 mm,直径为 110 mm,初始颗粒床高为 6 mm。气体入口引入脉冲式气流,设为速度入口。在该部分模型验证中,本文分别计算了 1、4 Hz 下的流化状态,入口气速脉冲型式如图 7 所示,平均速度为 0.08 m·s⁻¹。反应器出口设为压力出口,气固两相均采用无滑移边界条件。研究采用的两组分颗粒为二氧化硅颗粒,颗粒密度均为 2 650 kg·m⁻³,粒径分别为 920 和 330 μm,两组分颗粒体积比为 1:1。

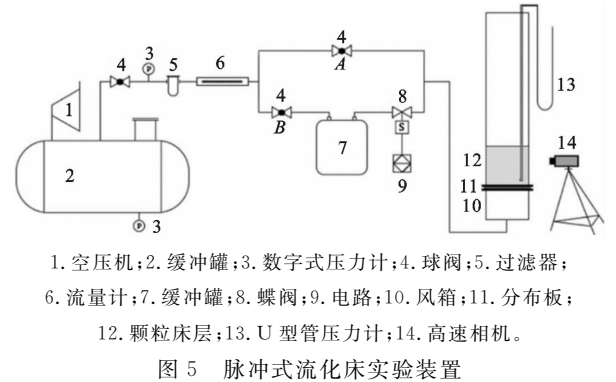


Fig. 5 Schematic diagram of pulsed fluidized bed experiment system

在模型验证中,采用与本文研究完全相同的流动数值模型,采用标准 $k-\epsilon$ 模型进行湍流场描述,多相流模型仍采用双欧拉多相流模型,气固曳力仍依据双分散 EMMS 曳力模型^[24-25]完成相应修正。

将模拟所得的分离效率和实验值对比,如表 3 所示。在两种给定脉冲频率下,模拟值与实验值的偏差分别为 10.53% 和 4.73%,模拟与实验结果存在误差的主要原因分析如下:①未考虑气体分布器结构对气体流动的影响,模拟时将气体入口简化为

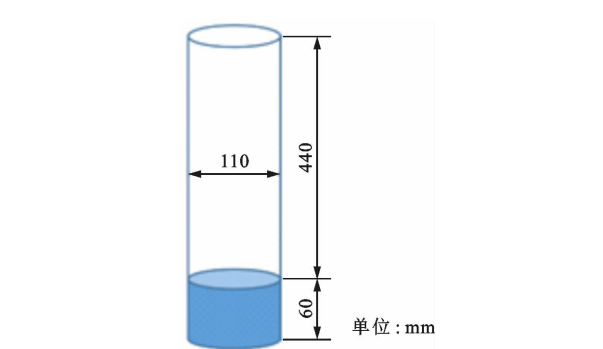


图 6 脉冲式流化床三维数值模型
Fig. 6 Schematic diagram of numerical model of pulsed fluidized bed

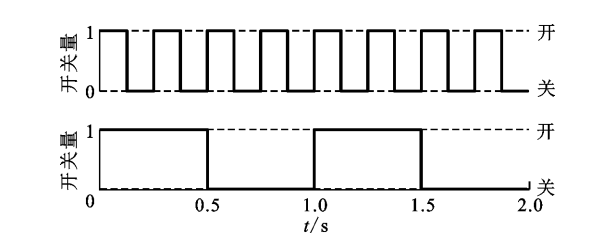


图 7 入口气速脉冲型式
Fig. 7 Schematic diagram of inlet gas velocity pulsation

均一气体入口;②对于颗粒-颗粒间作用的描述采用气固流化床中常用的 Syamlal-O'Brien symmetric 模型,该模型在描述多分散气固体系内固固作用力时存在不足;③截面分离效率的实验测量存在误差。总的来说,两者偏差在 15% 以内,表明本研究所选取的流动数值模型及所采取的数值方法较为可靠,满足工程计算和设计的需求。

表 3 分离效率的模拟值与实验值对比

脉冲频率/Hz	分离效率/%		相对偏差/%
	模拟值	实验值	
1	72.44	65.54	10.53
4	74.79	71.41	4.73

3.2 流场分布

本研究监测瞬态计算过程中 1 200 mm 床层截面处 PDH 催化剂的体积分数,图 8 给出了监测值随计算时间的变化情况。由图 8 可以看出,流化进行 20 s 后监测截面内 PDH 催化剂的体积分数基本不变,故选取 42 s 时的云图和矢量图结果进行该部分的流场分析,认为 42 s 时流化已稳定,其余各曲线图中的数据为 30~40 s 内的平均值。

3.2.1 速度分布 图 9 为 42 s 时两颗粒相的速度

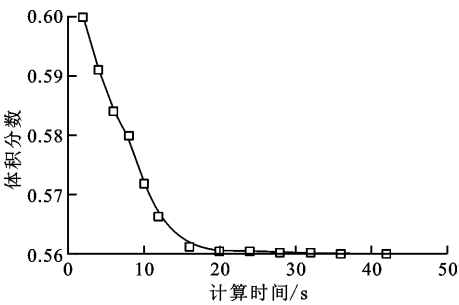


图 8 1 200 mm 床层截面内 PDH 催化剂体积分随时间的变化

Fig. 8 Volume fraction of PDH catalyst in cross section at 1 200 mm versus time

矢量图,催化剂进料平面记为 xoz 平面,相应垂直于该平面的记为 yoz 平面,如图 9 所示,由于研究选用的两类催化剂颗粒粒径和密度差异较大,因此其在反应器内的流动状态也呈现出较大差异。循环载热体相与气相运动状态一致,当催化剂经由循环催化剂入口进入反应器后,循环载热体即在 PDH 催化剂床层内部及上部分别形成旋流,而 PDH 催化剂则在自身床层内部形成自循环,进而将循环载热体的再生热量持续传递。

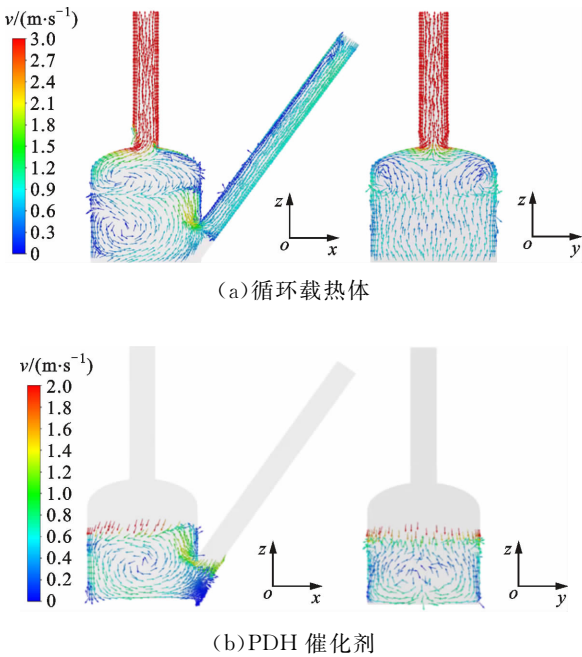


图 9 颗粒相速度矢量图

Fig. 9 Velocity vector profiles of particle phases

图 10 给出了反应器相对高度的示意图,选取若干特征高度,分别分析反应器主体区域和出口管区域两处催化剂轴向速度沿径向的分布情况。反应器主体区域为 3 m 高度以下的空间,出口管区域为

3.8 m 高度以上的空间。考虑到物理模型的对称性,考察截面为 yoz 平面。图 11 给出了反应器主体区颗粒相轴向速度的分布,在径向方向上,两催化剂的轴向速度均呈现对称分布的特征。当高度较低时,循环载热体在各高度下的轴向速度分布相似,均为“M”形,在对称的 $0.75R \sim 0.85R$ 区域内分别存在速度峰值。随高度增加,轴向速度峰值降低,且峰值位置向壁面移动。对于 PDH 催化剂,在低床层高度内的轴向速度分布趋势与循环载热体相似,但

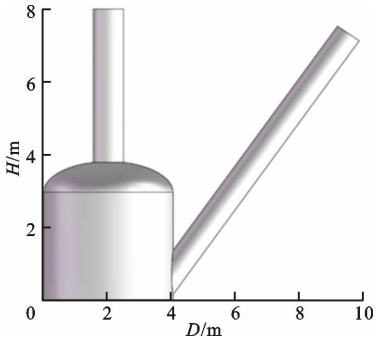
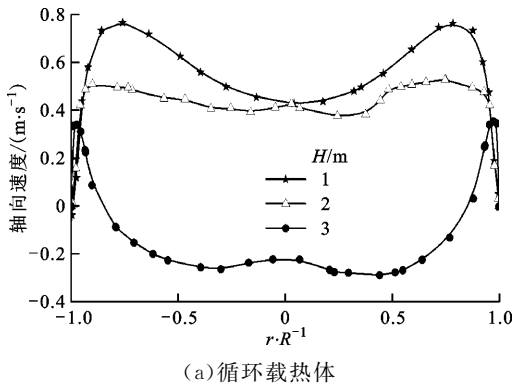
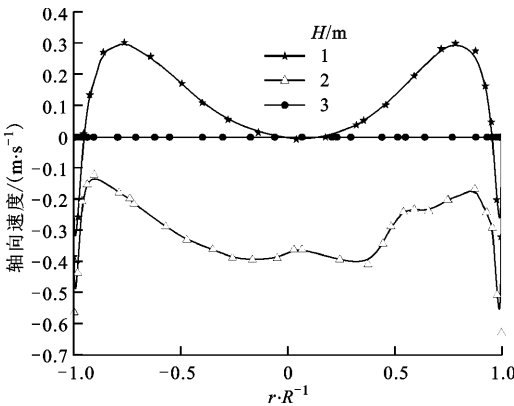


图 10 截取参考高度示意图

Fig. 10 Schematic diagram of selected reference height



(a) 循环载热体



(b) PDH 催化剂

图 11 反应器主体区颗粒相轴向速度的分布

Fig. 11 Axial velocity profile of particle phases in reactor body

随高度增加,两催化剂相的速度差异增大。因其主体自循环的流动特征所致,在 PDH 催化剂床层以外,几乎无该催化剂相分布。

因上述流动特征,反应器出口管区域内主要为循环载热体。图 12 给出了反应器出口管区域内各特征高度下循环载热体轴向速度的分布,随高度增加,轴向速度在径向上体现出高度对称性,中心区速度相对较小。因初始设置的速度无滑移壁面条件,壁面处轴向速度减小为 0,且两侧近壁区内存在最大值。随高度增加,速度峰值逐渐降低,中心区速度逐渐增大。

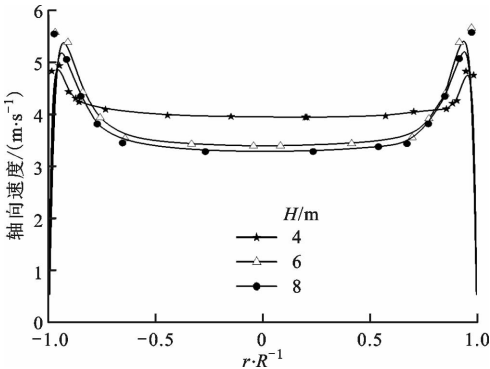
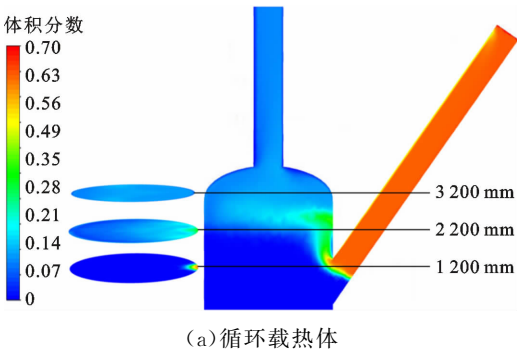


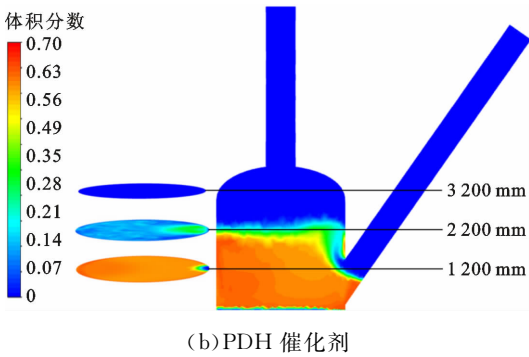
图 12 反应器出口管区循环载热体轴向速度的分布
Fig. 12 Axial velocity profile of circulating heat carrier in outlet region

3.2.2 轴向床层密度分布 流化床内轴向床层密度是工业生产操作所必需的重要参数,对于系统内反应深度和装置压力平衡等的准确核算至关重要,也可据此进一步为气固分离系统处理能力的确定及安装位置的选择提供依据^[28]。

图 13 给出了 0.1 m·s⁻¹ 空塔气速下、计算时间为 42 s 时,反应器内两催化剂相的瞬时体积分数分布。因体系的双分散特征所致,PDH 催化剂颗粒处于鼓泡流态化状态,主要集中于较低高度内,而循环载热体相则处于湍动流态化状态,被气流提升至较大高度处带出量较大,稀相空间内几乎无 PDH 催化剂颗粒,完全流化后,两颗粒相的流化空间内存



(a)循环载热体



(b)PDH 催化剂

图 13 颗粒体积分数分布

Fig. 13 Particle volume fraction profile

在明显的分离层。循环载热体过剩的再生温度持续为 PDH 催化剂床层提供足够的反应热源。在 PDH 催化剂床层内,热平衡主要通过 PDH 催化剂自循环,以颗粒相热传导的形式实现。

图 14 给出了轴向床层密度分布,床层密度数值取 30~40 s 内的时间平均值。由图 14 可以看出,轴向床层密度大致呈现反“S”形分布,可据此将反应器全空间分为 3 个区域,主要包含 PDH 催化剂的沉料富集区、循环载热体的浮料富集区以及大致分布于 1.8~2.5 m 高度区间内的颗粒混合区。沉料富集区的床层密度为 1 500~1 600 kg·m⁻³,浮料富集区的床层密度为 100~300 kg·m⁻³。

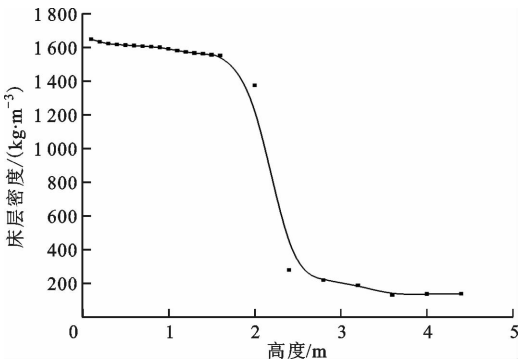
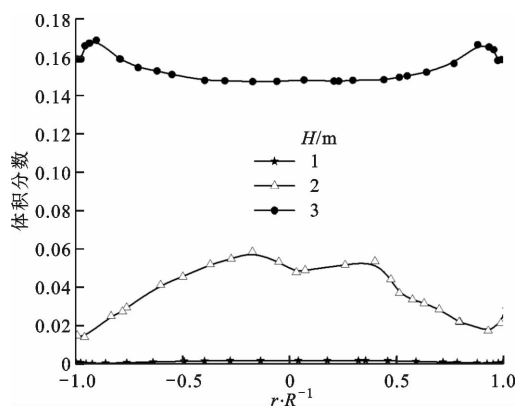


图 14 轴向床层密度分布

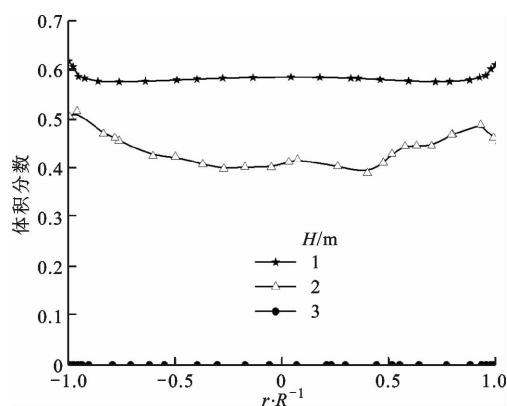
Fig. 14 Axial bed-layer density profile

图 15 给出了 yoz 平面内反应器主体和出口管两区域内固相体积分数的径向分布。可以看出,两催化剂相的体积分数也表现为对称分布,但对于循环载热体,其在浮料富集区和颗粒混合区内的体积分数分布状态也存在相当大的差异。

在颗粒混合区内循环载热体相对较集中于中心区和壁面处,相反地,颗粒混合区内的 PDH 催化剂则在近壁区存在颗粒体积分数较高点。在顶部浮料富集区内,循环载热体体积分数较颗粒混合区内增



(a)循环载热体



(b)PDH 催化剂

图 15 反应器主体区颗粒相体积分分数分布

Fig. 15 Volume fraction profiles of particle phases in reactor body

大约 3 倍,其体积分分数分布趋势大致与底部沉料富集区内 PDH 催化剂的体积分分数分布趋势相似,近壁区颗粒体积分分数增大,反应器中心区颗粒体积分分数相对较低。

随床高增加,循环载热体体积分分数逐渐增大,PDH 催化剂体积分分数逐渐减小,至反应器出口管内,PDH 催化剂颗粒体积分分数几乎减小为 0,相应的管内循环载热体径向体积分分数分布趋势如图 16 所示。由图 16 可以看出,随高度增加,截面催化剂体积分分数均匀度逐渐提高,截面位置由 4 m 提高至 8 m,相应的截面颗粒体积分分数最大值从 0.13 降低至 0.11,管中心体积分分数分布更为平缓,管中心与近壁区的体积分分数差值由 0.125 减小至 0.05。据以上分析可以看出,在双分散特性的影响下,该流化体系的体积分分数分布与传统 FCC 提升管存在一定区别,且由图 16 可以看出,随高度增加,双分散特性对颗粒体积分分数分布的影响逐渐减小。

3.3 温度分布

图 17 给出了反应器内三相的温度随高度的变

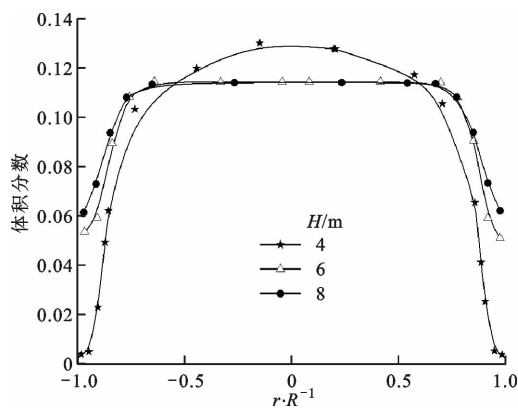


图 16 反应器出口管区循环载热体体积分分数分布

Fig. 16 Volume fraction profiles of circulating heat carrier in outlet region

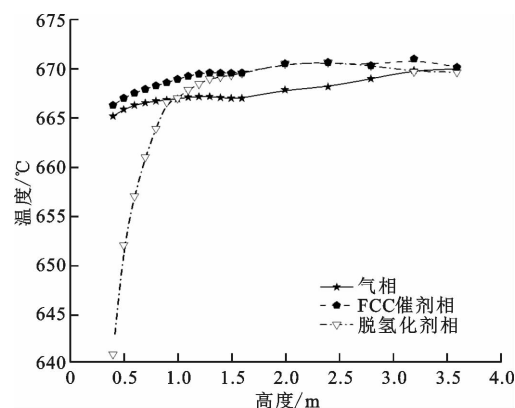


图 17 反应器内三相温度随高度的变化

Fig. 17 Temperature profiles of three phases

化曲线,整体来看,三相温度均逐渐增大。催化剂床层初始温度为 700 °C,反应启动温度为 640 °C。可以看出,0.4 m 高度时气相即被高温催化剂床层由入口的 30 °C 迅速加热至 665 °C 左右,由于在 1.5 m 以下床层区域内,PDH 催化剂体积分分数相对较大,此时反应频率较高,因此该区域内三相的温度均较低。在 1.5 m 以上反应空间内,由于 PDH 催化剂的体积分分数越来越低,反应程度随之逐渐减小,与此同时,气相与供热源循环载热体相持续对流换热,床层高度由 1.5 m 提高至 3 m 时,气相温度由 666.89 °C 提高至 668.84 °C,此后,整个反应体系达到一个相对的热平衡。最终稳定状态下,3.5 m 以上空间内三相的温度基本一致,最大温差在 1 °C 内,最终出口平衡温度约为 669 °C,这表明系统可实现高效传热,并且在之后的提升管中,油剂接触温度大大降低,进而可有效避免原料油气的过度热裂解。

3.4 组分分布

图 18 给出了随反应持续进行,丙烯在反应器内

的体积分数随时间的变化情况。依反应机理可知,氢气组分场与丙烯组分分布大致相同,与计算结果一致,因此此处仅就丙烯组分进行相应的分析。由图 18 可以看出,反应体系整体的转化率很高,出口处气相已几乎全部为产品组分,计算时间为 42 s 时,丙烯摩尔分数约可达 0.49,表明了这项耦合工艺的高效性。

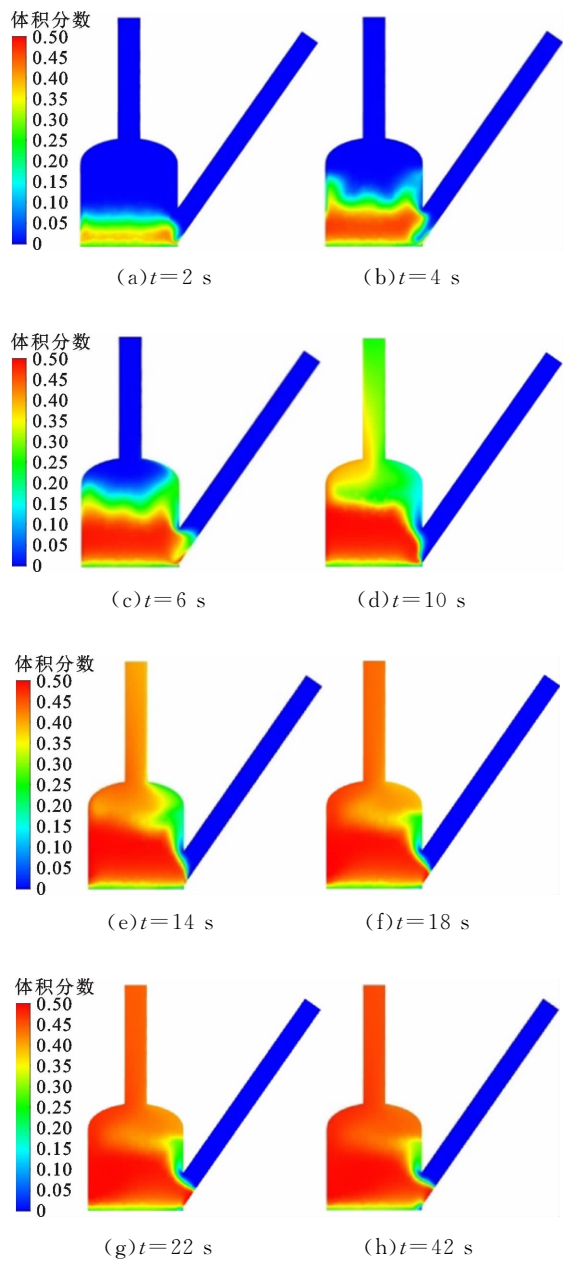


图 18 反应器内 C₃H₈ 体积分数随时间的变化
Fig. 18 Volume fraction distributions of C₃H₈ in reactor

图 19 给出了反应转化率随床层高度的变化。当经历 1 m 左右床高的反应后,整体转化效率便可提高至 95% 以上,在随后的反应高度上变化很小,最终转化率为 99.05%。

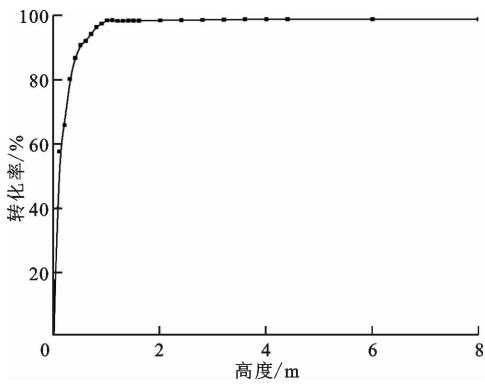


图 19 反应系统转化率随床层高度的变化
Fig. 19 Change of conversion rate from C₃H₈ to C₃H₆ with bed-layer height

4 结 论

本文就大差异双分散气固流化体系内的流动、传热以及反应场进行了较完整的研究,得到如下结论。

(1)浮料(循环载热体)与沉料(PDH 催化剂)的流化状态存在很大差异。循环载热体随气相运动,在 PDH 催化剂内部及上部分别形成旋流,而 PDH 催化剂在其自身床层内形成持续自循环。在垂直于催化剂进料平面的方向上,两催化剂的轴向速度均呈径向对称分布。在反应器主体区内,两颗粒相的轴向速度均随高度增加逐渐减小,中心区颗粒则逐渐由上行运动转变为下沉运动。在出口管区域内,随高度增加轴向速度峰值逐渐减小,中心区速度逐渐增大。

(2)依据两颗粒相的分布情况,可以将整个反应器空间划分为反应器主体空间内沉料富集区、颗粒混合区、浮料富集区和出口管区域 4 个区域。在浮料富集区内,几乎无沉料(PDH 催化剂)的分布,该区域主要由浮料(循环载热体)组成。轴向床层密度变化大致呈反“S”形,沉料富集区的床层密度约在 1 500~1 600 kg·m⁻³ 范围内,浮料富集区与出口管区域内的床层密度在 100~300 kg·m⁻³ 范围内。

(3)在最终流化稳定状态下,三相的温度分布大致相同,最大温度偏差小于 1℃。反应器出口平衡温度约为 669℃,意味着耦合工艺可使后续提升管反应器内油剂接触温度大大降低,可进一步有效降低提升管内油气的过度热裂解。

(4)由于循环载热体的充分供热,整个反应体系的最终转化率可达 99.05%。

本文模拟结果表明,通过耦合 FCC 与 PDH 两

个反应系统,既能改善催化裂化反应条件(降低油剂接触温度、提高反应剂油比),也可利用 FCC 催化剂再生余热实现丙烷的高效转化,进一步优化 FCC 反应产物中的轻烃组成,该耦合工艺具有良好的技术前景。

参考文献:

- [1] CHANG Jian, WANG Xin, LIU Wenyi, et al. CFD modeling of hydrodynamics and kinetic reactions in a heavy oil riser reactor; influence of downward feed injection scheme [J]. Powder Technology, 2020, 361: 136-144.
- [2] CHEN Y M. Recent advances in FCC technology [J]. Powder Technology, 2006, 163(1/2): 2-8.
- [3] 由宏君. 剂油比和水油比对催化裂化汽油芳构化影响的研究 [J]. 河北工业科技, 2007, 24(2): 66-69.
YOU Hongjun. Effects of weight ratio of catalyst to oil and weight ratio of water to oil on aromatization reaction of FCC gasoline [J]. Hebei Journal of Industrial Science and Technology, 2007, 24(2): 66-69.
- [4] 吕庐峰, 李博, 何金龙, 等. 汽油催化裂解制丙烯集总动力学模型: II 动力学模型分析 [J]. 石油学报 (石油加工), 2013, 29(3): 409-415.
LÜ Lufeng, LI Bo, HE Jinlong, et al. Kinetic modeling of gasoline catalytic cracking to propylene: II Model analysis [J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2013, 29(3): 409-415.
- [5] ALKHLEL A, DE LASA H. Catalytic cracking of hydrocarbons in a CREC riser simulator using a Y-zeolite-based catalyst: assessing the catalyst/oil ratio effect [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2018, 57(41): 13627-13638.
- [6] CHANG Jian, CAI Wenzhen, ZHANG Kai, et al. Computational investigation of the hydrodynamics, heat transfer and kinetic reaction in an FCC gasoline riser [J]. Chemical Engineering Science, 2014, 111: 170-179.
- [7] LI Dadong. Crucial technologies supporting future development of petroleum refining industry [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2013, 34(1): 48-60.
- [8] LOMAS D A. FCC apparatus with dual riser; US, 20010031227 [P]. 1999-05-25.
- [9] 孟凡东, 王龙延, 郝希仁. 降低催化裂化汽油烯烃技术: FDFCC 工艺 [J]. 石油炼制与化工, 2004, 35(8): 6-10.
MENG Fandong, WANG Longyan, HAO Xiren. Technology for reducing olefin in cracked naphtha-FDFCC process [J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2004, 35(8): 6-10.
- [10] 孟凡东, 常剑, 王龙延, 等. 催化裂化低温接触大剂/油比理论与工艺开发 [J]. 石油学报 (石油加工), 2010, 26(S1): 41-50.
MENG Fandong, CHANG Jian, WANG Longyan, et al. Novel concept and its application of low temperature contact and high catalyst/oil ratio in FCC process [J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2010, 26(S1): 41-50.
- [11] WANG Haizhi, SUN Lili, SUI Zhijun, et al. Coke formation on Pt-Sn/Al₂O₃ catalyst for propane dehydrogenation [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2018, 57(26): 8647-8654.
- [12] ZHAO Zhijian, WU Tengfang, XIONG Chuanye, et al. Hydroxyl-mediated non-oxidative propane dehydrogenation over VO_x/γ-Al₂O₃ catalysts with improved stability [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2018, 57(23): 6791-6795.
- [13] LEI Y, MEHMOOD F, LEE S, et al. Increased silver activity for direct propylene epoxidation via subnanometer size effects [J]. Science, 2010, 328(5975): 224-228.
- [14] MARIMUTHU A, ZHANG Jianwen, LINIC S. Tuning selectivity in propylene epoxidation by plasmon mediated photo-switching of Cu oxidation state [J]. Science, 2013, 339(6127): 1590-1593.
- [15] SATTler J J H B, RUIZ-MARTINEZ J, SANTILAN-JIMENEZ E, et al. Catalytic dehydrogenation of light alkanes on metals and metal oxides [J]. Chemical Reviews, 2014, 114(20): 10613-10653.
- [16] NAWAZ Z. Light alkane dehydrogenation to light olefin technologies; a comprehensive review [J]. Reviews in Chemical Engineering, 2015, 31(5): 413-436.
- [17] WECKHUYSSEN B M, SCHOONHEYDT R A. Alkane dehydrogenation over supported chromium oxide catalysts [J]. Catalysis Today, 1999, 51(2): 223-232.
- [18] GRASSELLI R K, STEAN D L, TSIKOYIANNIS J G. Catalytic dehydrogenation (DH) of light paraffins combined with selective hydrogen combustion (SHC): II DH+SHC catalysts physically mixed (redox process mode) [J]. Applied Catalysis: A General, 1999, 189(1): 9-14.
- [19] SATTler J J H B, GONZALEZ-JIMENEZ I D, LUO Lin, et al. Platinum-promoted Ga/Al₂O₃ as highly active, selective, and stable catalyst for the dehydrogenation of propane [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2014, 53(35): 9251-9256.

- [20] SANFILIPPO D, MIRACCA I. Dehydrogenation of paraffins: synergies between catalyst design and reactor engineering [J]. *Catalysis Today*, 2006, 111 (1/2): 133-139.
- [21] NATARAJAN P, KHAN H A, JALEEL A, et al. The pronounced effect of Sn on RhSn catalysts for propane dehydrogenation [J]. *Journal of Catalysis*, 2020, 392: 8-20.
- [22] VAN WACHEM B G M, SCHOUTEN J C, VAN DEN BLEEK C M, et al. CFD modeling of gas-fluidized beds with a bimodal particle mixture [J]. *AIChE Journal*, 2001, 47(6): 1292-1302.
- [23] ZOU Zheng, ZHAO Yunlong, ZHAO Hu, et al. Hydrodynamic and solids residence time distribution in a binary bubbling fluidized bed: 3D computational study coupled with the structure-based drag model [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 321: 184-194.
- [24] AHMAD N, TIAN Yujie, LU Bona, et al. Extending the EMMS/bubbling model to fluidization of binary particle mixture: formulation and steady-state validation [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2019, 27(1): 54-62.
- [25] NOUMAN A. Mesoscale modeling and CFD simulation of gas-fluidized bed with binary particle mixture [D]. 北京: 中国科学院大学, 2018: 49-50.
- [26] 佟颖, NOUMAN A, 鲁波娜, 等. 基于 EMMS 介尺度模型的双分散鼓泡流化床的模拟 [J]. *化工学报*, 2019, 70(5): 1682-1692.
- TONG Ying, NOUMAN A, LU Bona, et al. Numerical investigation of bubbling fluidized bed with binary particle mixture using EMMS mesoscale drag model [J]. *Chemical Industry and Engineering Society of China Journal*, 2019, 70(5): 1682-1692.
- [27] SAIDI M, BASIRAT TABRIZI H, CHAICHI S, et al. Pulsating flow effect on the segregation of binary particles in a gas-solid fluidized bed [J]. *Powder Technology*, 2014, 264: 570-576.
- [28] 曹斌. 大差异多元颗粒气固流化床流动规律的研究 [D]. 北京: 中国石油大学, 2006: 60-62.

[本刊相关文献链接]

吕嗣晨,王川保,赵军,马红和. 煤粉燃烧过程中 H₂S 生成详细机理研究[J]. *西安交通大学学报*, 2020, 54(4): 68-75. doi: 10.7652/xjtuxb202004009.

宗潇,李宏伟,韩新波,彭博,杨赅石. 气液射流反应流动特性的数值研究[J]. *西安交通大学学报*, 2020, 54(3): 35-40. doi: 10.7652/xjtuxb202003005.

王会,郭烈锦,刁永发. 梯度渗透率金属泡沫管内的流动与传热特性分析[J]. *西安交通大学学报*, 2019, 53(11): 85-90. doi: 10.7652/xjtuxb201911012.

文键,李科,刘育策,吴孟琛,王斯民,厉彦忠. 利用流固耦合分析的板翅式换热器锯齿型翅片多目标优化[J]. *西安交通大学学报*, 2018, 52(2): 130-135. doi: 10.7652/xjtuxb201802020.

王斯民,简冠平,肖娟,王家瑞,文键. 缠绕管式换热器结构参数多目标优化数值模拟研究[J]. *西安交通大学学报*, 2017, 51(5): 9-15. doi: 10.7652/xjtuxb201705002.

谢贝贝,王文毓,聂鑫,刘万字,谢海燕,杨冬,王凤君,黄莹. 超临界循环流化床锅炉水冷壁并联双通道内流动不稳定性数值分析[J]. *西安交通大学学报*, 2016, 50(7): 45-50. doi: 10.7652/xjtuxb201607008.

李皓宇,刘敬樟. 糠醛渣流化床燃烧过程中床料粘结机理研究[J]. *西安交通大学学报*, 2015, 49(6): 145-150. doi: 10.7652/xjtuxb201506023.

文键,杨辉著,王斯民,薛玉兰,杜冬冬. 旋梯式螺旋折流板换热器优化结构的数值模拟[J]. *西安交通大学学报*, 2014, 48(11): 8-14. doi: 10.7652/xjtuxb201411002.

阳祥,陶文铨. 离心浮升力对湍流混合对流换热影响的数值模拟[J]. *西安交通大学学报*, 2014, 48(11): 20-24. doi: 10.7652/xjtuxb201411004.

燕浩,刘梅清,梁兴,林鹏,吴远为. 大型轴流泵空化特性的数值模拟[J]. *西安交通大学学报*, 2014, 48(11): 44-50. doi: 10.7652/xjtuxb201411008.

唐文勇,陈清华,陈子云,张学清,柴伟伟,贺志强. 送粉气流对冷喷涂流场及粒子速度影响的数值模拟[J]. *西安交通大学学报*, 2012, 46(7): 82-86.

张颖莉,种道彤,刘继平,严俊杰. 方管内混合对流与管壁导热耦合换热的数值模拟[J]. *西安交通大学学报*, 2012, 46(5): 19-24.

张冬青,杨冬,刘计武,肖峰. 超临界循环流化床下降水冷屏流量分配特性试验研究[J]. *西安交通大学学报*, 2012, 46(5): 32-37.

张安峰,周志敏,李涤尘,卢秉恒. 同轴送粉喷嘴气固两相流流场的数值模拟[J]. *西安交通大学学报*, 2008, 42(9): 1169-1173.

刘凯,安越,徐国华,陈长聘. 环己烷连续脱氢反应研究[J]. *西安交通大学学报*, 2007, 41(12): 1495-1498.

(编辑 武红江)