УДК 544.421

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2021.3.15

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МНОГОСТАДИЙНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ НА ЗЕРНЕ КАТАЛИЗАТОРА С УЧЕТОМ КИНЕТИКИ И ДИФФУЗИИ

© Р. С. Мугалимова^{1,2*}, К. Ф. Коледина^{1,2}¹Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН

Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, пр. Октября, 141.

²Уфимский государственный нефтяной технический университет

Россия, Республика Башкортостан, 450062 г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

Тел.: +7 (987) 146 18 89.

*Email: mugalimova.r@mail.ru

В последние годы в связи с развитием математического моделирования химических процессов с помощью компьютеров резко расширились возможности решения сложных задач, возникающих в практической работе. Актуальным является разработка алгоритмов для численного решения задач моделирования диффузии и кинетики сложных многостадийных химических процессов. В работе разработаны алгоритм и программа решения сложных систем уравнений в частных производных методом сведения к системе обыкновенных дифференциальных уравнений. Приводятся результаты, полученные при моделировании многостадийной каталитической реакции на зерне катализатора.

Ключевые слова: математическое моделирование, катализатор, диффузия, кинетика, массообмен, теплообмен в зерне катализатора.

Введение

При моделировании каталитических реакций, протекающих в реакционной смеси газ-твердое с большим выделением тепла, необходим учет процессов тепло- и массопереноса в слое катализатора, а также тепло- и массообмена между газовой фазой и зерном катализатора.

Всякий гетерогенный химический процесс, протекающий на границах раздела фаз (гетерогенные каталитические реакции, адсорбция, электрохимические реакции на поверхности электрода, химическое растворение и другие), состоит из стадий переноса реагирующих веществ к поверхности, на которой происходит реакция, собственно химические реакции и отвода продуктов реакции от реакционной поверхности. Суммарная скорость процесса определяется скоростями отдельных стадий. В том случае, когда медленной стадией процесса является перенос реагирующих веществ, считают, что процесс протекает в диффузионной области и описывается диффузионной кинетикой. Диффузионная кинетика имеет большое значение для многих процессов химической технологии, особенно для гетерогенных каталитических процессов. Промышленные катализаторы представляют собой пористые зерна с развитой внутренней активной поверхностью, площадь которой равна десяткам и сотням м² на 1 г. Каталитический процесс состоит из следующих этапов: переноса реагирующих веществ из ядра потока через пограничный слой к внешней поверхности зерна, диффузии реагирующих веществ внутрь зерна через поры, химические превращения на активной поверхности катализатора и переноса продуктов реакции в обратном направлении.

Математическое описание кинетики таких процессов представляет собой нелинейные системы дифференциальных уравнений большой размерности – для промышленного процесса каталитического риформинга бензина система состоит из 40 уравнений с 346 кинетическими параметрами [1]. Поэтому актуальным является разработка методов моделирования кинетики и диффузии на зерне катализатора для многостадийных химических процессов. Уравнение, описывающее массоперенос в порах зерна катализатора, является уравнением в частных производных параболического типа. Ранее такие уравнения решались численными методами прогонки (скалярной или матричной) [2–3]. Однако такое решение сопровождается необходимостью хранения трехдиагональной матрицы коэффициентов для разностной схемы. Большая размерность модели для многокомпонентных и многостадийных химических процессов, а также уменьшение шага интегрирования для сходимости к точному решению ведут к значительным размерам такой матрицы. Что затрудняет получение решения для сложных систем. Таким образом, целью работы является математическое моделирование многостадийной химической реакции на зерне катализатора с учетом кинетики и диффузии в виде системы дифференциальных уравнений в частных производных, а также разработка алгоритма и программы для решения сложных систем уравнений в частных производных.

Методология

Исследование изменений концентраций компонентов химической системы и температуры проводится с некоторыми допущениями [4]:

1) размер и структура пор зерна катализатора не изменяются в ходе процесса;

2) теплофизические параметры, коэффициенты тепло-, массопереноса и обмена, а также энергии активации инвариантны относительно изменения температуры;

3) температура зерна и содержащегося в его порах газа в любой точке одинаковы;

4) массой газа в порах, по сравнению с массой зерна катализатора, можно пренебречь.

Уравнение массообмена в зерне катализатора имеет следующий вид [5–6]:

$$\varepsilon_p \frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i^{\text{эфф}} \left(\frac{\partial^2 c_i}{\partial r^2} + \frac{m}{r} \frac{\partial c_i}{\partial r} \right) - \sum_j v_{lj} w_j \quad (1)$$

ε_p – порозность (доля свободного объема) гранулы катализатора, м²;

c_i – объемная (мольная) концентрация i -го вещества, моль/л;

$D_i^{\text{эфф}}$ – эффективный коэффициент диффузии в порах катализатора, м²/с;

r – пространственная координата в сферических координатах;

t – время, с;

m – фактор формы (0 – для бесконечно плоской пластины толщиной r , 1 – для бесконечного цилиндра радиуса r , 2 – для сферы радиуса r);

c^p – концентрация реагента на поверхности гранулы, моль/л;

R – полный размер (радиус) гранулы катализатора, м;

v_{lj} – стехиометрический коэффициент i -го вещества в j -ом превращении;

w_j – скорость превращений, м/с.

Уравнение теплопереноса в зерне катализатора имеет следующий вид [6]:

$$(1 - \varepsilon_p) \gamma \frac{\partial T_k}{\partial t} = \lambda_{\text{эфф}} \left(\frac{\partial^2 T_k}{\partial r^2} + \frac{m}{r} \frac{\partial T_k}{\partial r} \right) - \sum_j w_j q_j \quad (2)$$

$\lambda_{\text{эфф}}$ – эффективная теплопроводность гранулы катализатора, $\frac{\text{Дж}}{\text{м} \cdot \text{с} \cdot \text{К}}$;

a^{max} – безразмерная характеристика емкости поверхности катализатора;

T_k – температура катализатора, К;

C_k, C_{pj} – теплоемкость вещества, Дж/кг · К.

Системы дифференциальных уравнений в частных производных (1)–(2) для многостадийных, многокомпонентных химических систем имеют размерность $i+1$, где i – количество компонент в реакции. Соответственно число кинетических параметров соответствует числу стадий химических превращений j . Для решения системы (1)–(2) предлагается применение математических методов сведения системы уравнений в частных производных к системе обыкновенных дифференциальных уравнений, полученных в результате пространственной дискретизации по переменной r (радиус зерна катализатора) и последующем интегрировании численным методом Гира для получения приближенных решений в заданные моменты времени [7].

Высокой универсальностью для решения дифференциальных уравнений в частных производных обладает метод конечных разностей (МКР) [8–9]. Применение этого метода характеризуется относительной простотой построения решающего алгоритма и его программной реализации. Основой МКР является дискретизация – замена непрерывной области совокупностью изолированных точек (сеткой), причем решение уравнений ищется лишь в этих точках (узлах сетки). Производные заменяются (аппроксимируются) конечными разностями, и решение уравнения в частных производных сводится к решению системы алгебраических уравнений [10–11].

На рисунке (рис. 1) поясняется процесс замены частной производной конечной разностью, который показывает разбиение двумерной области решения при условии, что шаг сетки по координатам x и y совпадает $h_x = h_y = h$.

Рис. 1. Сетка двумерной области решения.

В общем виде уравнение массопереноса через МКР с помощью центральных разностей примет следующий вид:

$$\varepsilon_p \frac{(c_l)_{i,j+1} - (c_l)_{i,j-1}}{2h} = D_i^{\text{эфф}} \left(\frac{(c_l)_{i+1,j} - 2(c_l)_{i,j} + (c_l)_{i-1,j}}{h^2} + \frac{m}{r} \cdot \frac{(c_l)_{i+1,j} - (c_l)_{i-1,j}}{2h} \right) + \sum v_{ln} \omega_n, \quad (3)$$

где h – шаг; n – количество стадий.

Результаты и их обсуждение

Применение указанного подхода рассмотрим на модельной каталитической двухстадийной химической реакции.

Кинетические уравнения имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} \omega_1 &= k_1 y_1 y_2 \\ \omega_2 &= k_2 y_1 \end{aligned} \quad (5)$$

где ω_1, ω_2 – скорость реакции, моль/л·с; k_1 – константа скорости для первой реакции, л/моль·с; k_2 – константа скорости для второй реакции, 1/с; y_1 – концентрация компонента A , моль/л; y_2 – концентрация компонента B , моль/л; y_3 – концентрация компонента C , моль/л; y_4 – концентрация компонента D , моль/л.

Тогда математическая модель кинетики будет иметь вид системы обыкновенных нелинейных дифференциальных уравнений [12]:

$$\begin{cases} \frac{dy_1}{dt} = -\omega_1 - \omega_2 \\ \frac{dy_2}{dt} = -\omega_1 \\ \frac{dy_3}{dt} = \omega_1 \\ \frac{dy_4}{dt} = \omega_2 \end{cases} \quad (6)$$

с начальными условиями:

$$y_1(0) = 0.5; y_2(0) = 0.5; y_3(0) = y_4(0) = 0. \quad (7)$$

С учетом данной кинетики математическая модель массопереноса на зерне катализатора имеет вид:

$$\begin{cases} \varepsilon_p \frac{dy_1}{dt} = D_1 \left(\frac{\partial^2 y_1}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial y_1}{\partial r} \right) + (-\omega_1 - \omega_2) \\ \varepsilon_p \frac{dy_2}{dt} = D_2 \left(\frac{\partial^2 y_2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial y_2}{\partial r} \right) + (-\omega_1) \\ \varepsilon_p \frac{dy_3}{dt} = D_3 \left(\frac{\partial^2 y_3}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial y_3}{\partial r} \right) + \omega_1 \\ \varepsilon_p \frac{dy_4}{dt} = D_4 \left(\frac{\partial^2 y_4}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial y_4}{\partial r} \right) + \omega_2 \end{cases} \quad (8)$$

Граничные данные определены следующим образом [8]:

$$\begin{aligned} r = 0: D_i \frac{\partial y_i}{\partial r} &= 0. \\ r = R_3: D_i \frac{\partial y_i}{\partial r} &= \beta_i (y_i - y_i^0), \end{aligned} \quad (9)$$

где R_3 – радиус зерна катализатора, м; $\beta_i = 1$ – коэффициент массообмена, м/с.

Преобразуем систему (8) с начальными и граничными условиями в форму решателя [13–14] для ПК MATLAB вида

$$c \left(x, t, u, \frac{\partial u}{\partial x} \right) \frac{\partial u}{\partial t} = x^{-m} \frac{\partial}{\partial x} \left(x^m f \left(x, t, u, \frac{\partial u}{\partial x} \right) \right) + s \left(x, t, u, \frac{\partial u}{\partial x} \right) \quad (10)$$

Стандартная форма для граничных условий, ожидаемых решателем имеет следующий вид:

$$p(x, t, u) + q(x, t) f \left(x, t, u, \frac{\partial u}{\partial x} \right) = 0 \quad (11)$$

Приведем модель (8) к виду (10):

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_p & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_p & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_p & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \varepsilon_p \end{bmatrix} \frac{\partial}{\partial t} \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ y_3 \\ y_4 \end{bmatrix} = \frac{\partial}{\partial r} \begin{bmatrix} D_1 \frac{\partial y_1}{\partial r} \\ D_2 \frac{\partial y_2}{\partial r} \\ D_3 \frac{\partial y_3}{\partial r} \\ D_4 \frac{\partial y_4}{\partial r} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} D_1 \frac{1}{r} \frac{\partial y_1}{\partial r} - (-\omega_1 - \omega_2) \\ D_2 \frac{1}{r} \frac{\partial y_2}{\partial r} - (-\omega_1) \\ D_3 \frac{1}{r} \frac{\partial y_3}{\partial r} - \omega_1 \\ D_4 \frac{1}{r} \frac{\partial y_4}{\partial r} - \omega_2 \end{bmatrix} \quad (12)$$

Здесь $m = 0$.

Примем для модельной реакции (4):

$$\varepsilon_p = 0.5; D_i = 1, i = 1, \dots, 4; k_1 = 2, k_2 = 0.1.$$

Начальные данные определены условиями (7).

Граничные данные (9) приведем к виду (11).

Для $r = 0$:

$$\begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} D_1 \frac{\partial y_1}{\partial r} \\ D_2 \frac{\partial y_2}{\partial r} \\ D_3 \frac{\partial y_3}{\partial r} \\ D_4 \frac{\partial y_4}{\partial r} \end{bmatrix} = 0 \quad (13.1)$$

Аналогично, для $r = R_3$ уравнение:

$$\begin{bmatrix} -\beta_1 (y_1 - y_1^0) \\ -\beta_2 (y_2 - y_2^0) \\ -\beta_3 (y_3 - y_3^0) \\ -\beta_4 (y_4 - y_4^0) \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} D_1 \frac{\partial y_1}{\partial r} \\ D_2 \frac{\partial y_2}{\partial r} \\ D_3 \frac{\partial y_3}{\partial r} \\ D_4 \frac{\partial y_4}{\partial r} \end{bmatrix} = 0 \quad (13.2)$$

Графики изменения расчетных концентраций компонентов A, B, C, D модельной реакции (4) в зависимости от времени реакции и радиуса зерна катализатора приведены на рис. 2.

Графики на рис. 2 показывают, как расходуются и образуются компоненты реакции (4). По графику $y_1(r, t)$ (рис. 4, а) наблюдается расходование компонента A по времени t , который участвует в обеих стадиях реакции (4). Изменение концентрации компонента B представлено графиком $y_2(r, t)$ (рис. 4, б). Данный компонент имеет меньший расход по времени t . Графики $y_3(r, t)$ (рис. 4, в) и $y_4(r, t)$ (рис. 4, г) показывают образование компонентов C и D по времени t соответственно.

Рис. 2. Процессы расщепления и образования компонентов A, B, C, D .

Заключение

Таким образом, разработаны алгоритм и программа решения сложных систем уравнений в частных производных для моделирования кинетики и диффузии на зерне катализатора многостадийной химической реакции. Разработанная программа позволяет получить зависимости концентраций компонентов от времени реакции и радиуса зерна катализатора. Полученные результаты будут применяться при моделировании сложных каталитических процессов синтеза алкил-трет-бутиловых эфиров в присутствии цеолитных катализаторов [15].

Благодарность. Работа выполнена в рамках государственного задания Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН (тема №АААА-А19-119022290011-6).

ЛИТЕРАТУРА

1. Zainullin R. Z., Koledina K. F., Akhmetov A. F., Gubaidullin I. M. Kinetics of the Catalytic Reforming of Gasoline // *Kinetics and Catalysis*. 2017. Vol. 58. №3. Pp. 279–289.
2. Чумаков Ю. А., Князева А. Г., Прибытков Г. А. Моделирование синтеза горением композиционного материала в трехкомпонентной порошковой смеси // *Химическая физика и мезоскопия*. 2020. Т. 22. №4. С. 405–420.
3. Быков А. Н., Ерофеев А. М., Сизов Е. А., Федоров А. А. Метод распараллеливания прогонки на гибридных ЭВМ // *Выч. мет. Программирование*. 2013. Т. 14. №2. С. 43–47.
4. Левеншпиль О. Инженерная химия гетерогенного катализа. М.: Химия, 1984. 650 с.
5. Вэйлас С. Химическая кинетика и расчеты промышленных реакторов. М.: Химия, 1967. 416 с.
6. Загоруйко А. Н. Основы математического моделирования каталитических реакторов. Новосибирск: Химия, 2015. 64 с.
7. Gear C. V. Numerical initial value problems in ordinary differential equations. Englewood Cliffs: Prentice-Hall, 1971. 252 p.
8. Миньков Л. Л., Шрагер Э. Р. Основные подходы к численному решению одномерных уравнений газовой динамики: учеб. пос. Томск: СТУ, 2016. 136 с.
9. Мороз Л. И., Масловская А. Г. Решение дифференциальных задач методом конечных элементов: учеб. пос. Благовещенск: Амурский гос. ун-т, 2019. 110 с.
10. Слабнов В. Д. Численные методы: учебник. СПб: Лань, 2020. 392 с.
11. Toppinen S., Rantakyla T.-K., Salmi T., Aittamaa J. Kinetics of the liquid-phase hydrogenation of benzene and some monosubstituted alkylbenzenes over a nickel catalyst // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1996. Vol. 35. Pp. 1824–1833.
12. Koledina K. F., Koledin S. N., Shchadnina N. A., Gubaidullin I. M. Kinetics and mechanism of the catalytic reaction between alcohols and dimethyl carbonate // *J. Phys. Chem. A*. 2017. Vol. 91. I. 3. Pp. 444–449.
13. Skeel R. D., Berzins M. A. Method for the Spatial Discretization of Parabolic Equations in One Space Variable // *SIAM Journal on Scientific and Statistical Computing*. 1990. Vol. 11. Pp. 1–32.
14. Shampine L. F., Reichelt M. W., Kierzenka J.A. Solving Index-1 DAEs in MATLAB and Simulink // *SIAM Review*. 1999. Vol. 41. Pp 538–552.
15. Байгузина А. Р., Галлямова Л. И., Хуснутдинов Р. И. Синтез алкил-трет-бутиловых эфиров в присутствии цеолитных катализаторов // *Вестник Башкирского университета*. 2020. Т. 25. №4. С. 748–755.

Поступила в редакцию 12.05.2021 г.

**MATHEMATICAL MODELING OF A MULTI-STAGE
CHEMICAL REACTION ON A CATALYST GRAIN,
TAKING INTO ACCOUNT THE KINETICS AND DIFFUSION**

© R. S. Mugalimova^{1,2*}, K. F. Koledina^{1,2}

¹*Institute of Petrochemistry and Catalysis of RAS
141 Oktyabrya Avenue, 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

²*Ufa State Petroleum Technological University
1 Kosmonavtov Street, 450062 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

Phone: +7 (987) 146 18 89.

*Email: mugalimova.r@mail.ru

In recent years, in connection with the development of mathematical modeling of chemical processes using computers, the possibilities for solving complex problems arising in practical work have dramatically expanded. Development of algorithms for the numerical solution of the problems of modeling diffusion and kinetics of complex multistage chemical processes is urgent. An algorithm and a program for solving complex systems of partial differential equations by the method of reduction to a system of ordinary differential equations have been developed. The results obtained by simulating a multistage catalytic reaction on a catalyst grain are presented.

Keywords: mathematical modeling, catalyst, diffusion, kinetics, mass transfer, heat transfer, catalyst grain.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

1. Zainullin R. Z., Koledina K. F., Akhmetov A. F., Gubaidullin I. M. Kinetics and Catalysis. 2017. Vol. 58. No. 3. Pp. 279–289.
2. Chumakov Yu. A., Knyazeva A. G., Pribytkov G. A. Khimicheskaya fizika i mezoskopiya. 2020. Vol. 22. No. 4. Pp. 405–420.
3. Bykov A. N., Erofeev A. M., Sizov E. A., Fedorov A. A. Vych. met. Programirovanie. 2013. Vol. 14. No. 2. Pp. 43–47.
4. Levenspiel O. Inzhenernaya khimiya geterogennogo kataliza [Engineering chemistry of heterogeneous catalysis]. Moscow: Khimiya, 1984.
5. Vailas S. Khimicheskaya kinetika i raschety promyshlennykh reaktorov [Chemical kinetics and calculations of industrial reactors]. Moscow: Khimiya, 1967.
6. Zagoruiko A. N. Osnovy matematicheskogo modelirovaniya kataliticheskikh reaktorov [Fundamentals of mathematical modeling of catalytic reactors]. Novosibirsk: Khimiya, 2015.
7. Gear C. V. Numerical initial value problems in ordinary differential equations. Englewood Cliffs: Prentice-Hall, 1971.
8. Min'kov L. L., Shrager E. R. Osnovnye podkhody k chislennomu resheniyu odnomernykh uravnenii gazovoi dinamiki: ucheb. pos. [Basic approaches to the numerical solution of one-dimensional equations of gas dynamics: textbook]. Tomsk: STT, 2016.
9. Moroz L. I., Maslovskaya A. G. Reshenie differentsial'nykh zadach metodom konechnykh elementov; ucheb. pos. [Solution of differential problems by the finite element method; textbook]. Blagoveshchensk: Amurskii gos. un-t, 2019.
10. Slabnov V. D. Chislennyye metody: uchebnik [Numerical methods: textbook]. Saint Petersburg: Lan', 2020.
11. Toppinen S., Rantakyla T.-K., Salmi T., Aittamaa J. Ind. Eng. Chem. Res. 1996. Vol. 35. Pp. 1824–1833.
12. Koledina K. F., Koledin S. N., Shchadneva N. A., Gubaidullin I. M. J. Phys. Chem. A. 2017. Vol. 91. I. 3. Pp. 444–449.
13. Skeel R. D., Berzins M. A. SIAM Journal on Scientific and Statistical Computing. 1990. Vol. 11. Pp. 1–32.
14. Shampine L. F., Reichelt M. W., Kierzenka J. A. SIAM Review. 1999. Vol. 41. Pp. 538–552.
15. Baiguzina A. R., Gallyamova L. I., Khusnutdinov R. I. Vestnik Bashkirskogo universiteta. 2020. Vol. 25. No. 4. Pp. 748–755.

Received 12.05.2021.