

УДК 544.47;66.097

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТЕФАНОВСКОГО ПОТОКА НА ПРОЦЕСС В ЗЕРНЕ КАТАЛИЗАТОРА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ MATHCAD

© 2020 г. С. Г. Заварухин^{a, b, *}

^aФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

^bФГБОУ ВО Новосибирский государственный технический университет,
просп. К. Маркса, 20, Новосибирск, 630073 Россия

*e-mail: zsg@catalysis.ru

Поступила в редакцию 17.06.2019 г.

После доработки 30.07.2019 г.

Принята к публикации 11.09.2019 г.

Задача о влиянии стефановского потока в зерне катализатора для газофазной химической реакции m -го порядка $A \rightarrow nB$ была рассмотрена в [2]. Для решения применяли специальные численные методы. В настоящей работе предложен простой метод решения задачи о газофазной химической реакции первого порядка $A \rightarrow 2B$ с использованием программы Mathcad. В качестве иллюстрации метода рассчитаны профили безразмерных концентрации реагента и скорости газа стефановского потока при параметре Тиле $\psi = 1$ и мольной доле реагента A снаружи зерна $\theta = 1$, зависимости степени использования катализатора от параметров ψ и θ в диапазоне $\psi = 0.1-10$ и $\theta = 0.1-1$, а также зависимость отношения степени использования катализатора при $\theta = 1$ к аналогичному параметру в отсутствие стефановского потока от параметра Тиле.

Ключевые слова: зерно катализатора, стефановский поток, реакция первого порядка, степень использования катализатора, Mathcad

DOI: 10.31857/S0453881120010141

ВВЕДЕНИЕ

Если в химическом процессе, протекающем в зерне катализатора, количество образующихся газов не совпадает с количеством газов, вступивших в реакцию, то в зерне возникает конвективный поток газа, называемый стефановским. При направлении потока от центра на периферию (реакция с увеличением объема газа) движение газа препятствует проникновению реагентов внутрь зерна и тем самым уменьшает степень использо-

вания катализатора. Для реакционных смесей с числом компонентов больше двух моделирование процесса осложняется зависимостью эффективных коэффициентов диффузии компонент от состава смеси [1]. Для бинарной смеси количество коэффициентов диффузии уменьшается до одного, причем коэффициент диффузии можно считать константой. Для реакции m -го порядка $A \rightarrow nB$ задача о влиянии стефановского потока на процесс была рассмотрена в [2] с использованием специальных численных методов. Для реакции первого порядка задача упрощается, но и в этом случае с математической точки зрения она является краевой задачей для нелинейной системы дифференциальных уравнений с особенностью в центре зерна. Решение такой задачи требует квалификации прикладного математика и навыков программирования. С появлением прикладных математических программ, в частности, программы Mathcad, которую изучают в вузах на младших курсах, многие достаточно сложные задачи стали доступны для решения студентам. Например, в [3] было предложено простое решение задачи о дезактивации катализатора внутри зерна с так называемым параллельным механизмом дезактивации. В на-

Список обозначений и сокращений: ψ – параметр Тиле; θ – мольная доля реагента A снаружи зерна; w – скорость реакции; k – константа скорости реакции; C – концентрация реагента A ; C_0 – концентрация реагента A снаружи зерна; b – радиус зерна; D – эффективный коэффициент диффузии; \vec{j} – вектор удельного потока реагента; j – радиальная компонента вектора удельного потока реагента; \vec{v} – вектор скорости газа; v – радиальная компонента вектора скорости газа; V_0 – объем одного моля идеального газа при температуре и давлении процесса; R – расстояние от центра зерна до выделенной точки; ξ – безразмерное расстояние от центра зерна до выделенной точки; u – безразмерная концентрация реагента A ; u – безразмерная скорость газа; η – степень использования катализатора; ∇ – градиент; div – дивергенция.

стоящей работе с использованием Mathcad моделируется влияние стефановского потока на газо-фазный процесс, протекающий в зерне катализатора для реакции первого порядка $A \rightarrow 2B$.

Примером реакции первого порядка $A \rightarrow 2B$ может служить реакция разложения метана на углерод и водород, на которой основан процесс получения нановолокон углерода из метана или метано-водородной смеси [4]. Если концентрация водорода в смеси невелика, то выражение для скорости реакции, например при использовании высокопроцентного никельсодержащего катализатора [5], принимает вид $w = kP_{\text{CH}_4}$, где k – константа скорости реакции, P_{CH_4} – парциальное давление метана, и реакция может рассматриваться как необратимая реакция первого порядка.

ВЫВОД УРАВНЕНИЙ

Рассмотрим реакцию первого порядка $A \rightarrow 2B$, протекающую в сферическом зерне катализатора. Скорость реакции w (моль $\text{м}^{-3} \text{с}^{-1}$) имеет вид $w = kC$, где k – константа скорости реакции (с^{-1}), C – концентрация реагента A (моль/ м^3). Радиус зерна равен b (м). Снаружи зерна поддерживается постоянная концентрация реагента C_0 . Поступление реагента внутрь зерна обеспечивается за счет диффузии с эффективным коэффициентом диффузии D ($\text{м}^2/\text{с}$).

Удельный поток реагента в зерне состоит из конвективной и диффузионной составляющих. В векторной форме выражение для удельного потока \vec{j} (моль $\text{м}^{-2} \text{с}^{-1}$) записывается в виде:

$$\vec{j} = \bar{v}C - D\nabla C, \quad (1)$$

где \bar{v} – скорость газа (м/с), ∇ – градиент.

В стационарном случае уравнения баланса по количеству реагента и объему газа имеют вид:

$$\text{div} \vec{j} = -w, \quad (2)$$

$$\text{div} \vec{v} = wV_0, \quad (3)$$

где div – дивергенция, V_0 – объем одного моля идеального газа при температуре и давлении процесса ($\text{м}^3/\text{моль}$).

Учитывая сферическую симметрию задачи, векторы \vec{j} и \vec{v} в сферической системе координат имеют ненулевые только радиальные компоненты, которые обозначим j и v соответственно. Выражение для j согласно (1) имеет вид:

$$j = vC - D \frac{dC}{dR}, \quad (4)$$

где R – расстояние от центра зерна до выделенной точки (м).

Уравнение (2) в сферической системе координат имеет вид:

$$\frac{1}{R^2} \frac{d}{dR} (R^2 j) = -w, \quad (5)$$

$$-\frac{dj}{dR} - \frac{2j}{R} = w. \quad (6)$$

Преобразуя (6) с использованием (4), получим:

$$D \left(\frac{d^2 C}{dR^2} + \frac{2}{R} \frac{dC}{dR} \right) - v \frac{dC}{dR} - C \left(\frac{dv}{dR} + \frac{2v}{R} \right) = w. \quad (7)$$

Уравнение (3) в сферической системе координат запишется в виде:

$$\frac{1}{R^2} \frac{d}{dR} (R^2 v) = wV_0. \quad (8)$$

$$\frac{dv}{dR} + \frac{2v}{R} = wV_0. \quad (9)$$

С учетом (9) уравнение (7) преобразуется к виду:

$$D \left(\frac{d^2 C}{dR^2} + \frac{2}{R} \frac{dC}{dR} \right) - v \frac{dC}{dR} = w(1 + V_0 C). \quad (10)$$

Для реакции первого порядка система уравнений для C и v будет иметь вид:

$$D \left(\frac{d^2 C}{dR^2} + \frac{2}{R} \frac{dC}{dR} \right) - v \frac{dC}{dR} = kC(1 + V_0 C), \quad (11)$$

$$\frac{dv}{dR} + \frac{2v}{R} = kCV_0. \quad (12)$$

Граничные условия ставятся в центре и на границе зерна:

$$\frac{dC}{dR}(0) = 0, \quad v(0) = 0, \quad C(b) = C_0. \quad (13)$$

Запишем уравнения и граничные условия в безразмерном виде. Для этого введем безразмерные переменные:

$$\xi = \frac{R}{b}, \quad y = \frac{C}{C_0}, \quad u = \frac{v}{kbV_0C_0}. \quad (14)$$

В безразмерном виде уравнения и граничные условия примут вид

$$\frac{d^2 y}{d\xi^2} + \frac{2}{\xi} \frac{dy}{d\xi} - \theta \psi^2 u \frac{dy}{d\xi} = \psi^2 y(1 + \theta y), \quad (15)$$

$$\frac{du}{d\xi} + \frac{2u}{\xi} = y, \quad (16)$$

$$\frac{dy}{d\xi}(0) = 0, \quad u(0) = 0, \quad y(1) = 1, \quad (17)$$

где ψ – параметр Тиле, $\psi = b\sqrt{\frac{k}{D}}$; θ – безразмерный параметр, $\theta = C_0V_0$, равный мольной доле реагента A на внешней границе зерна.

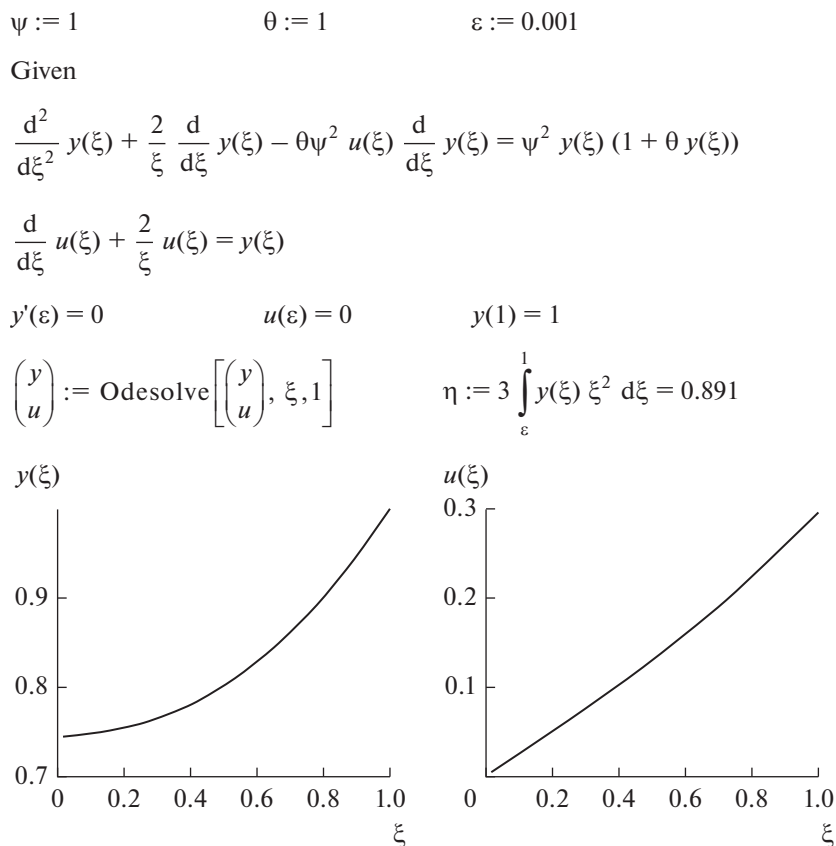


Рис. 1. Программа Mathcad для расчета профилей безразмерных концентрации реагента и скорости газа стефановского потока и степени использования катализатора в зависимости от параметров ψ и θ .

Степень использования катализатора η после решения системы уравнений рассчитывается по формуле

$$\eta = 3 \int_0^1 y(\xi) \xi^2 d\xi. \quad (18)$$

МЕТОД РЕШЕНИЯ

Систему уравнений (15), (16) с граничными условиями (17) решали с помощью функции *Given-Odesolve* программы Mathcad. Особенность при $\xi = 0$ обходили путем сноса граничного условия при $\xi = 0$ в точку $\xi = \varepsilon$, где ε – малая величина, принятая равной 0.001.

Программа в Mathcad, позволяющая рассчитывать профили $y(\xi)$ и $u(\xi)$ и степень использования катализатора по заданным параметрам ψ и θ , приведена на рис. 1. Можно заметить, что программа вместе с графиками по объему занимает не более половины страницы.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА

На рис. 2 показана зависимость степени использования катализатора от параметра Тиле при различных значениях параметра θ .

На рис. 3 представлена зависимость степени использования катализатора от параметра θ при различных параметрах Тиле.

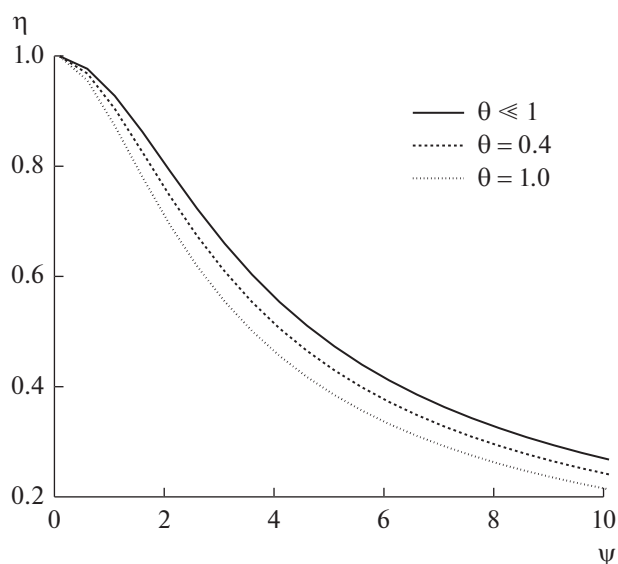


Рис. 2. Зависимость степени использования катализатора от параметра Тиле при различных значениях параметра θ .

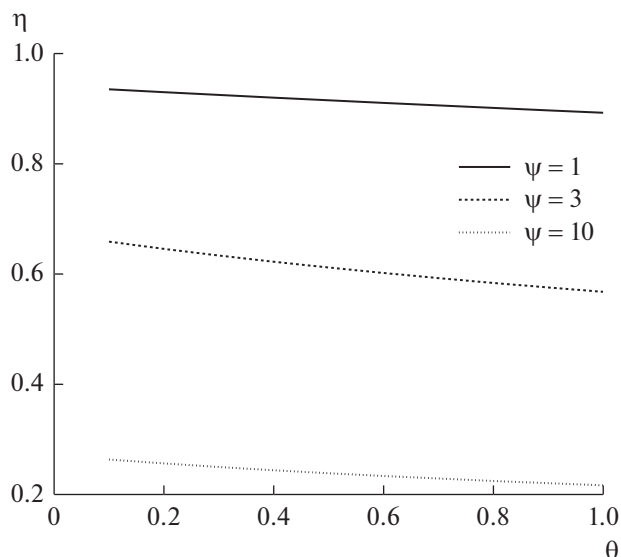


Рис. 3. Зависимость степени использования катализатора от параметра θ при различных значениях параметра Тиле.

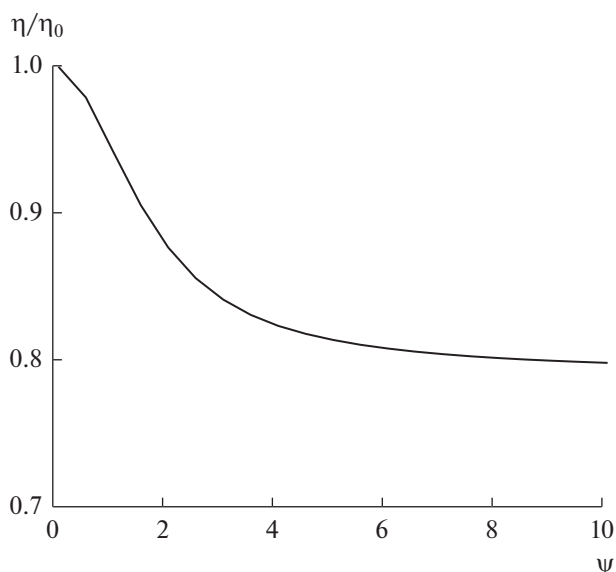


Рис. 4. Зависимость отношения степени использования катализатора при $\theta = 1$ к степени использования катализатора без стефановского потока от параметра Тиле.

На рис. 4 приведено отношение степени использования катализатора при $\theta = 1$ к степени использования катализатора без стефановского потока ($\theta \ll 1$) от параметра Тиле. Под условием $\theta \ll 1$ подразумевается предельный случай $\theta \rightarrow 0$, для которого уравнение (15) принимает вид:

$$\frac{d^2 y}{d\xi^2} + \frac{2}{\xi} \frac{dy}{d\xi} = \psi^2 y, \quad (19)$$

и степень использования катализатора без стефановского потока η_0 рассчитывается по известной формуле [6]

$$\eta_0 = \frac{3}{\psi} \left(\frac{1}{th\psi} - \frac{1}{\psi} \right). \quad (20)$$

Расчеты показывают, что при $\psi < 10$ степень использования зерна уменьшается не более чем на 20%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе предложен простой метод решения задачи о газофазной химической реакции первого порядка $A \rightarrow 2B$, протекающей в зерне катализатора, для которой характерно наличие стефановского потока. По сравнению с работой [2], в которой применяли специальные численные методы, предлагаемый метод основан на использовании функций прикладной математической программы Mathcad. В качестве иллюстрации метода рассчитаны профили безразмерных концентрации реагента и скорости газа стефановского потока при параметре Тиле $\psi = 1$ и мольной доле реагента A снаружи зерна $\theta = 1$, зависимости степени использования катализатора от параметров ψ и θ в диапазоне $\psi = 0.1-10$ и $\theta = 0.1-1$, а также отношения степени использования катализатора при $\theta = 1$ к аналогичному параметру без стефановского потока.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А17-117041710075-0).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Малиновская О.А., Бесков И.С., Слинко М.Г. Моделирование каталитических процессов на пористых зернах. Новосибирск: Наука, 1975. С. 266.
2. Weekman V.W., Goring R.L. // J. Catal. 1965. V. 4. P. 260.
3. Заварухин С.Г. // Кинетика и катализ. 2017. Т. 58. № 6. С. 804.
4. Baker R.T.K., Harris P.S. // Chem. Phys. Carbon. 1978. V. 14. P. 83.
5. Zavarukhin S.G., Kuvshinov G.G. // Appl. Catal. A: General. 2004. V. 272. № 1–2. P. 219.
6. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. Москва: Наука, 1988. С. 304.

Mathematical Modeling of the Influence of the Stefan Flow on the Process in the Grain of the Catalyst Using Mathcad

S. G. Zavarukhin^{1, 2, *}

¹*FSBIS Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences,
Prosp. akad. Lavrentieva 5, Novosibirsk, 630090 Russia*

²*FSBEIHE Novosibirsk State Technical University, Prosp. K. Marksa 20, Novosibirsk, 630073 Russia*

**e-mail: zsg@catalysis.ru*

Received June 17, 2019; revised July 30, 2019; accepted September 11, 2019

The problem of the influence of the Stefan flow in the catalyst grain for the m -order gas-phase chemical reaction $A \rightarrow nB$ was considered in [2]. To solve the problem, special numerical methods were used. In this paper, we propose a simple method for solving the problem of a first-order gas-phase chemical reaction $A \rightarrow 2B$ using the Mathcad program. As an illustration of the method, the profiles of dimensionless reagent concentration and gas velocity of the Stefanov stream were calculated with the Thiele parameter $\psi = 1$ and the molar fraction of reagent A outside the grain $\theta = 1$, the dependence of the degree of catalyst use on the parameters ψ and θ in the range $\psi = 0.1-10$ and $\theta = 0.1-1$, as well as the dependence of the ratio of the degree of use of the catalyst at $\theta = 1$ to a similar parameter in the absence of the Stefan flow from the Thiele parameter.

Keywords: catalyst grain, Stefan stream, first-order reaction, degree of catalyst use, Mathcad