

УДК 544.47;66.097

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

© 2020 г. С. Г. Заварухин<sup>a, b, \*</sup>

<sup>a</sup>ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

<sup>b</sup>ФГБОУ 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  $\psi$  и  $\theta$  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:**  $\psi$  – параметр Тиле;  $\theta$  – 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;  $\xi$  – безразмерное расстояние от центра зерна до выделенной точки;  $u$  – безразмерная концентрация реагента  $A$ ;  $u$  – безразмерная скорость газа;  $\eta$  – степень использования катализатора;  $\nabla$  – градиент;  $\text{div}$  – 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,  $P_{\text{CH}_4}$  – 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 ( $\text{с}^{-1}$ ),  $C$  – концентрация реагента  $A$  (моль/ $\text{м}^3$ ). 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),  $\nabla$  – 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  $\text{div}$  – 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:

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

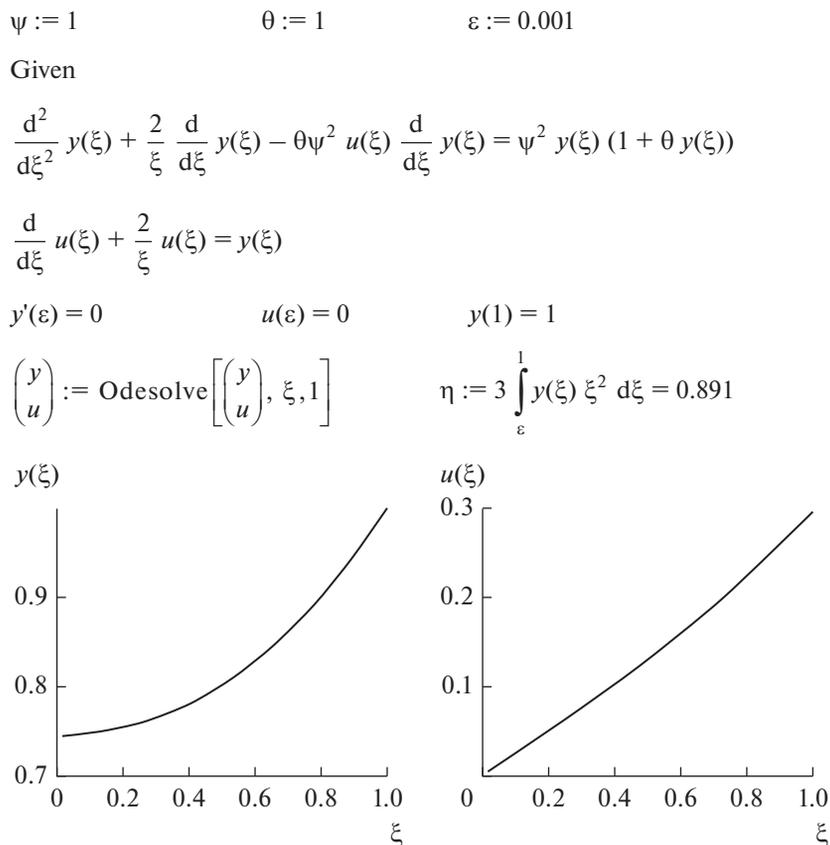
В безразмерном виде уравнения и граничные условия примут вид

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

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

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

где  $\psi$  – параметр Тиле,  $\psi = b\sqrt{\frac{k}{D}}$ ;  $\theta$  – 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  $\psi$  и  $\theta$ .

Степень использования катализатора  $\eta$  после решения системы уравнений рассчитывается по формуле

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

### МЕТОД РЕШЕНИЯ

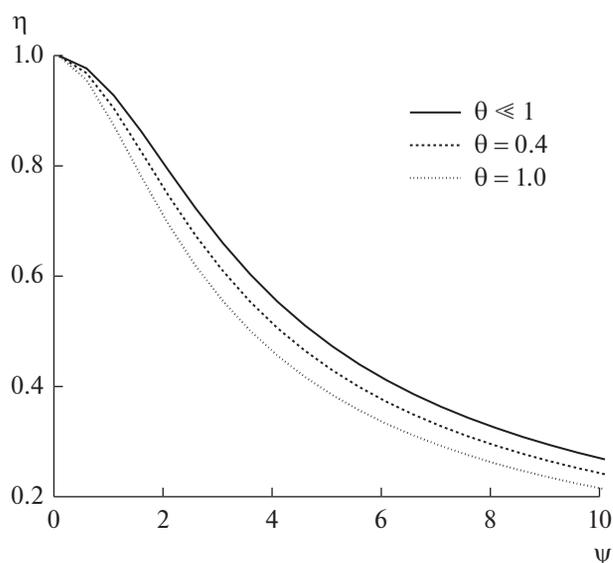
Систему уравнений (15), (16) с граничными условиями (17) решали с помощью функции *Given-Odesolve* программы Mathcad. Особенность при  $\xi = 0$  обходили путем сноса граничного условия при  $\xi = 0$  в точку  $\xi = \varepsilon$ , где  $\varepsilon$  – малая величина, принятая равной 0.001.

Программа в Mathcad, позволяющая рассчитывать профили  $y(\xi)$  и  $u(\xi)$  и степень использования катализатора по заданным параметрам  $\psi$  и  $\theta$ , 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  $\theta$ .

На рис. 3 представлена зависимость степени использования катализатора от параметра  $\theta$  при различных параметрах Тиле.



**Рис. 2.** Зависимость степени использования катализатора от параметра Тиле при различных значениях параметра  $\theta$ .

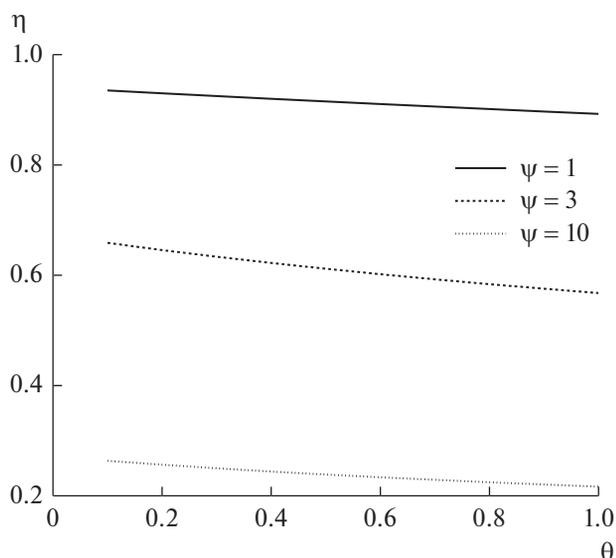


Рис. 3. Зависимость степени использования катализатора от параметра  $\theta$  при различных значениях параметра Тиле.

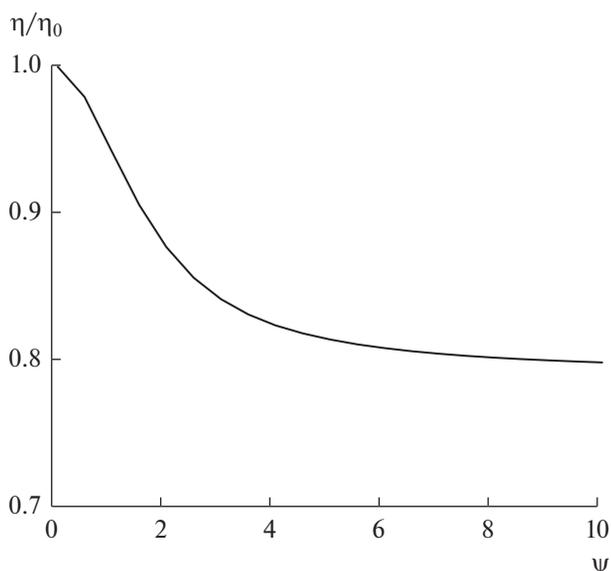


Рис. 4. Зависимость отношения степени использования катализатора при  $\theta = 1$  к степени использования катализатора без стефановского потока от параметра Тиле.

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  $\eta_0$  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  $\psi$  и  $\theta$  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<sup>1, 2, \*</sup>

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

<sup>2</sup>*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  $\psi$  and  $\theta$  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