УДК 66.011

Митричев И.И., Варданян А.Э., Женса А.В., Кольцова Э.М.

ИТЕРАЦИОННЫЕ ПРОЦЕДУРЫ РАСЧЕТА УРАВНЕНИЙ ПЕРЕНОСА ДЛЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ

Митричев Иван Игоревич, ведущий программист кафедры информационных компьютерных технологий, e-mail: imitrichev@muctr.ru;

Варданян Андраник Эдуардович, студент 1 курса магистратуры кафедры информационных компьютерных технологий;

Женса Андрей Вячеславович, к.т.н., доцент, доцент кафедры информационных компьютерных технологий РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, г. Москва

Кольцова Элеонора Моисеевна, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой информационных компьютерных технологий

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

В статье приведены результаты математического моделирования химического реактора неподвижного слоя катализатора и с катализатором на стенке. Рассмотрены два случая: без учета радиального перемешивания и с учетом этого процесса. Приведены разностные схемы, описаны итерационные процедуры, используемые для решения математических моделей. Показана важность учета радиальной диффузии при значениях коэффициента диффузии 10⁻³ и меньше в трубчатых лабораторных реакторах.

Ключевые слова: химические реакторы, математическое моделирование, реактор неподвижного слоя, стенка с катализатором

ITERATION PROCEDURES FOR CALCULATION OF TRANSPORT EQUATIONS FOR CHEMICAL REACTORS

Mitrichev I.I., Vardanyan A.E., Zhensa A.V., Koltsova E.M. D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The paper presents the results of mathematical simulation of a chemical reactor with a fixed catalyst bed and a catalyst on a wall. Two cases are considered: without taking radial mixing into account and taking this process into account. Difference schemes are given, iterative procedures used for solving mathematical models are described. We have shown the importance of accounting for radial diffusion at values of the diffusion coefficient of 10^{-3} and less in tubular laboratory reactors.

Keywords: chemical reactors, mathematical modeling, fixed-bed reactor, catalytic wall

Математическая модель идеального вытеснения, традиционно применяемая для расчета изменения концентрации веществ в трубчатых химических реакторах, для случая неподвижного слоя катализатора записывается как:

$$\frac{dF_k}{dx} = a \cdot R_k, (1)$$

где $F_k = vC_k$ – мольный расход компонентаk на единицу сечение реактора, кмоль/(м²с),

v - линейная скорость среды, м/с,

 C_k – концентрация компонента k, кмоль/м³,

a — отношение активной поверхности катализатора к объему реактора, M^2/M^3 ,

R_k – изменение концентрации компонента *k* за счет химических реакций.

Уравнение (1) удовлетворяет требованию неразрывности. Если концентрации реагирующих веществ малы, реакция протекает с незначительным изменением объема, то скорость *v* можно принять постоянной.

При решении задач оптимизации (например, поиск кинетических параметров) необходимо

решать уравнения типа (1) тысячи, миллионы и более раз. При этом критично важно использовать параллельные вычисления. Поэтому, широко применяют явный разностный метод решения (1), где скорость реакции R_i вычислена в предыдущем расчетном узле разностной сетки *i*.

Записав разностную схему для решения задачи (1), получаем:

$$F_{i+1,k} = \Delta x \cdot a \cdot R_{i,k} + F_{i,k} .$$
(2)

Данная модель описывает случай мгновенного радиального перемешивания, т.е., отсутствия градиентов концентрации от стенки реактора к его центру, при отсутствии осевого перемешивания.

На практике радиальным перемешиванием можно пренебречь только в узких реакторах в условиях кинетического режима протекания реакции. Иначе, необходимо дополнить модель [2]

$$\frac{\partial (C_k v)}{\partial x} = D \frac{\partial^2 C_k}{\partial r^2} + \frac{D}{r} \frac{\partial C_k}{\partial r} + a \cdot R_k, \quad (3)$$

где *D* –коэффициент молекулярный диффузии, м²/с.

Явная разностная схема для (3):

$$\frac{F_{i+1,j,k} - F_{i,j,k}}{\Delta x} = D \cdot \left(\frac{C_{i,j+1,k} - 2 \cdot C_{i,j,k} + C_{i,j-1,k}}{\Delta h^2}\right) + \frac{D}{r} \cdot \frac{C_{i,j+1,k} - C_{i,j,k}}{\Delta h} + a \cdot R_{i,j,k} \cdot (4)$$

Схема (4) приводит к рекуррентному соотношению для вычисления F_k :

$$F_{i+1,j,k} = \frac{D \cdot \Delta x}{\Delta h} \cdot \left(\frac{C_{i,j-1,k} \cdot r - C_{i,j,k} \cdot (2 \cdot r + \Delta h) + C_{i,j+1,k} \cdot (r + \Delta h)}{r \cdot \Delta h}\right) + \Delta x \alpha \cdot R_{i,j,k} + F_{i,j,k} \cdot (5)$$

Расчет по формулам (2) и (5) химического реактора с неподвижным слоем катализатора был реализован в виде компьютерной программы. Мы набор объектно-ориентрованного использовали программных средств на языке С++ для решения задач, связанных с химической кинетикой и термодинамикой Cantera, чтобы вычислить скорость реакции $R_{i,k}$ по микрокинетической модели (подробнее см. [3]). Для описания участка поверхности и расчета скоростей реакций, протекающих на поверхности раздела фаз, мы объектно-ориентированный использовали класс Interface. Cantera Идеальная газовая смесь описывается объектом класса IdealGasMix. Входными параметрами для описания газовой смеси являются: температура, начальная концентрация и лавление. Начальное состояние газовой смеси задается при помощи метода класса IdealGasMix setStateTPX().

При использовании явной разностной схемы слагаемое R_k может быть слишком велико, в таком домножали это слагаемое случае МЫ на коэффициент нижней релаксации меньший единицы до достижения всеми F_k положительных значений. R_k находится в отдельной итерационной процедуре, где уравнения кинетики реакций на поверхности катализатора интегрируются с использованием Cantera до установления стационарного состояния. Если процесс интегрирования в Cantera выдал ошибку, нами предусмотрено до трех перезапусков процедуры интегрирования, что повышает стабильность работы программы.

Написанное программное обеспечение тестировалось на кинетической модели реакции NO и CO на платиновом катализаторе из работы [3]. Химическое взаимодействие этих веществ на поверхности катализатора описывается следующими уравнениями (6, 7):

$$2CO + 2NO = N_2 + 2CO_2$$
, (6)
 $CO + 2NO = N_2O + CO_2$. (7)

Реакция изучалась при температуре 583,15 К, если не указано иное. Общая длина реактора неподвижного слоя 14 мм и радиус 2 мм. Давление в реакторе 1 атм. Состав исследуемой смеси приведен в таблице 1.

Таблица 1. Состав исследуемой газовой смеси (мольные проценты)

| CO | CO ₂ | NO | N_2 | N_2O | He |
|------|-----------------|-----|-------|--------|-------|
| 0,34 | 0 | 0,3 | 0 | 0 | 99,36 |

Коэффициент диффузии полагали не зависящим от концентрации веществ и постоянным.

В случае отсутствия или наличия учета скорости диффузии для реакции, протекающей во всем объеме реактора (катализатор неподвижного слоя), значения конверсии не отличаются. Для СО конверсия составляет 26,84%, для NO 59,15%.

В таблицах 2-6 приведены результаты расчета при различных значениях коэффициента диффузии для случая, когда реакция протекает на стенке реактора.

Таблица 2. Результаты расчета реактора и значение критерия [4] Т = 543.15 К

| $D x^2/c$ | | С учетом диффузии | | Без учета диффузии | | V |
|-----------------|------------------|-------------------|------|--------------------|------------------|-----------------------|
| <i>D</i> , м /с | CO | NO | CO | NO | Λ_{\max} | |
| | 10-7 | 0,13 | 0,29 | | | 3,05×10 ⁻⁴ |
| | 10^{-6} | 0,28 | 0,63 | 154 | 2 40 | 3,05×10 ⁻³ |
| | 10 ⁻⁵ | 0,34 | 0,78 | 1,34 | 5,49 | 3,05×10 ⁻² |
| | 10 ⁻⁴ | 0,92 | 2,08 | | | $3,05 \times 10^{-1}$ |

Таблица 3. Результаты расчета реактора и значение критерия[4] Т=583.15 К

| $\mathbf{D} \mathbf{v}^2/\mathbf{a}$ | С учетом диффузии | | Без учета диффузии | | v |
|--------------------------------------|-------------------|-------|--------------------|-------|-----------------------|
| D, M /C | CO | NO | CO | NO | Λ_{\max} |
| 10 ⁻⁸ | 1,74 | 3,83 | | | 2,84×10 ⁻³ |
| 10-7 | 2,07 | 4,55 | | | 2,84×10 ⁻² |
| 10^{-6} | 4,73 | 10,3 | 26,84 | 59,15 | 2,84×10 ⁻¹ |
| 10 ⁻⁵ | 5,09 | 11,28 | | | 2,84 |
| 10 ⁻⁴ | 16,1 | 35,6 | | | 28,4 |

Таблица 4. Результаты расчета реактора и значение критерия[4] Т=623.15 К

| JIPI | лытаты расчета реактора и значение критерия[4] 1-025.15 К | | | | | | | |
|------|---|-------|----------|--------------------|-------|-----------------------|--|--|
| | D 2/2 С уче | | диффузии | Без учета диффузии | | v | | |
| | D, M /C | CO | NO | CO | NO | Λ_{\max} | | |
| | 10^{-8} | 4,99 | 10 | | | 2,66×10 ⁻³ | | |
| | 10-7 | 5,19 | 10,33 | | | 2,66×10 ⁻² | | |
| | 10-6 | 8,18 | 14,86 | 59,87 | 97,69 | 2,66×10 ⁻¹ | | |
| | 10 ⁻⁵ | 20,7 | 37,43 | | | 2,66 | | |
| | 10 ⁻⁴ | 51,55 | 89,6 | | | 26,6 | | |

Таблица 5. Результаты расчета реактора и значение критерия[4] Т=663.15 К

| $\mathbf{D} \mathbf{v}^{2/2}$ | С учетом диффузии | | Без учета диффузии | | v |
|-------------------------------|-------------------|-------|--------------------|-------|----------------------|
| D, M /C | CO | NO | CO | NO | Λ_{\max} |
| 10 ⁻⁸ | 6,03 | 9,8 | | | 2,5×10 ⁻³ |
| 10-7 | 6,47 | 10,47 | | | 2,5×10 ⁻² |
| 10-6 | 9,76 | 14,72 | 02 21 | 00.62 | 2,5×10 ⁻¹ |
| 10-5 | 32,48 | 44,73 | 05,51 | 99,05 | 2,5 |
| 10 ⁻⁴ | 78,7 | 98,57 | | | 25 |
| 10-3 | 81,7 | 99,14 | | | 250 |

Таблица 6. Результаты расчета реактора и значение критерия[4] Т=703.15 К

| | $D_{\rm u}^2/c$ | С учетом диффузии | | Без учета диффузии | | V |
|---------|-----------------|-------------------|-------|--------------------|------------------|-----------------------|
| D, M /C | CO | NO | CO N | NO | Λ_{\max} | |
| | 10^{-8} | 7,13 | 9,75 | | | 2,36×10 ⁻³ |
| | 10-7 | 7,51 | 10,22 | | | 2,36×10 ⁻² |
| | 10^{-6} | 11,14 | 14,53 | 87,51 | 99,72 | 2,36×10 ⁻¹ |
| | 10^{-5} | 37,91 | 45,29 | | | 2,36 |
| | 10^{-4} | 86,31 | 99,53 | | | 23,6 |

Для анализа результатов (таблица 2 – таблица 6) мы воспользовались статьей [4] в которой говорится, что радиальную диффузию можно не учитывать, если конверсия X в % не превышает величины (8). Порядок реакции *n* был принят равным единице. Критерий Ре рассчитывается по формуле (9):

$$X < X_{\max} = \frac{0.23}{0.16 + n \cdot Pe} \cdot 100, (8)$$
$$Pe = V \cdot \frac{L}{D} \cdot \left(\frac{R}{L}\right)^2, (9)$$

При температуре 543,15 К учет влияния диффузии оказывается довольно важным при любых рассмотренных значениях коэффициента диффузии, поскольку при абсолютной ошибке по конверсии в 0,5-1% относительная ошибка расчета конверсии без учета диффузии оказывается очень велика. При увеличении температуры учет влияния диффузии становится менее важным, поскольку величина конверсии составляет десятки процентов, и абсолютная ошибка приблизительно в 1% по величине конверсии является допустимой.

Результаты (таблица 2 – таблица 6) показали, что при температуре свыше 600 К при значениях коэффициента диффузии менее 10⁻³ модель без учета диффузии дает рассогласование по величине конверсии СО в 4% и выше. При этом при значениях D=10⁻³ учет радиальной диффузии можно не производить, что полностью согласуется с выводом на основе критерия (8). Коэффициент молекулярной диффузии NO и CO в выхлопном газе по нашим расчетам принимает значения от 4×10^{-5} до 1×10^{-4} , что показывает возможность наличия радиальных градиентов концентрации реакторе В c

катализатором на стенке при рассмотренных значениях диаметра трубчатого реактора 4 мм. Данный порядок диаметра реактора характерен для лабораторных испытательных стендов катализаторов. В то же время, при высоких значениях температуры и конверсии СО и NO результаты расчета без учета радиального диффузионного перемешивания и с его учетом близки при значениях коэффициента диффузии 10⁻⁴. Таким образом, только при высоких степенях превращения можно использовать модель, не учитывающую радиальный перенос массы, и, таким образом, ускорить выполнение расчетов.

Список литературы

1. Fogler H.S. Essentials of Chemical Reaction Engineering (Part 1) / Pearson Education, Inc., 2011. p. 708

2. Н. В. Верниковская, Ю. В. Малоземов, С. А. Покровская. Каталитические процессы в реакторах с неподвижным слоем // Учебно-методическое пособие. 2008. с.11

3. Митричев И.И., Женса А.В., Кольцова Э.М. Термодинамические критерии оценки кинетических параметров каталитических реакций // Журнал физической химии. 2017. Т. 91, № 1. С. 49–57.

4. Berger R.J., Kapteijn F. Coated-Wall Reactor Modeling Criteria for Neglecting Radial Concentration Gradients. 1.Empty Reactor Tubes//Industrial & engineering chemistry research. 2007. T.46, №12. C.3863-3870.