

УДК 519.63

Математическое моделирование многостадийной гетерогенной реакции с учетом кинетики на поверхности цеолитного катализатора*

Усманова А. А.¹, Коледина К. Ф.^{1,2}

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН¹,
Уфимский государственный нефтяной технический университет²

Аннотация: В работе рассматривается гетерогенная фаза многостадийной химической реакции. В работе проведено математическое моделирование реакции в форме системы уравнений, состоящей из частных производных параболического типа, с учетом кинетики и массопереноса на зерне цеолитного катализатора. Для построения системы применяется теоретико-графовый метод, а для ее решения используется метод конечных разностей. В исследовании показаны результаты, полученные при моделировании реакции синтеза метил-трет-бутилового эфира под действием НУ на зерне катализатора.

Ключевые слова: математическое моделирование, метод конечных разностей, диффузия, кинетика, массообмен в зерне катализатора.

1. Введение

В работе [1] разработан метод синтеза алкил-трет-бутиловых эфиров межмолекулярной дегидратацией трет-бутилового спирта с алифатическими первичными спиртами C1-C10 с использованием в качестве катализатора цеолита НУ с иерархической структурой, а также каталитической системы на основе CuBr_2 , нанесенного на цеолит НУ. Исследуются синтез метил-трет-бутилового, этил-трет-бутилового и пропил-трет-бутилового эфиров. Для всех процессов имеются экспериментальные данные при различных температурах, соотношениях веществ, а также времени протекания реакций [1]. Математическое описание кинетики таких процессов представляет собой нелинейные системы обыкновенных дифференциальных уравнений большой размерности [1]. Математическое исследование каталитических систем требует учета, наряду с кинетикой, процессов массопереноса на зерне и в слое катализатора. Поэтому актуальной задачей 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. Предлагается решать такие системы с применением метода конечных разностей [2, 3].

2. Методология

Принимается, что в гетерогенном катализе компоненты адсорбируются на поверхности катализатора и приходят с этой поверхностью в состояние теплового равновесия [2]. По окончании реакции происходит десорбция образованных продуктов

* Работа выполнена в рамках государственного задания Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН (тема № FMRS-2022-0078).

реакции. В уравнение изменения скоростей стадий вводится учет доли поверхности катализатора, занятой реагентами:

$$\omega_j = k_j \cdot \prod_{i=1}^I (C_i)^{|\alpha_{ij}|} \cdot \prod_{i=1}^I (\theta_i)^{|\alpha_{ij}|} - k_{-j} \cdot \prod_{i=1}^I (C_i)^{|\beta_{ij}|} \cdot \prod_{i=1}^I (\theta_i)^{|\beta_{ij}|} \quad (1)$$

Здесь ω_j – скорость кинетической реакции; k_j – константа скорости; θ_i – доля поверхности катализатора, занятая i -м компонентом; C_i – концентрация реагента.

Для нахождения долей поверхности катализатора будем использовать теоретико-графовый подход, предложенный в [4].

Уравнение массообмена в зерне катализатора имеет вид [5–7]:

$$\varepsilon_p \frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i^{eff} \left(\frac{\partial^2 c_i}{\partial r^2} + \frac{m}{r} \frac{\partial c_i}{\partial r} \right) - \sum_j v_{ij} \omega_j \quad (2)$$

где ε_p – порозность (доля свободного объема) гранулы катализатора, м²; c_i – объемная (мольная) концентрация i -го вещества, моль/л; D_i^{eff} – 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_i^p – концентрация реагента на поверхности гранулы, моль/л; R – полный размер (радиус) гранулы катализатора, м; v_{ij} – стехиометрический коэффициент i -го вещества в превращении; ω_j – скорость превращений, м/с.

Для решения уравнения (2) предлагается применение метода конечных разностей (МКР) [8–10]. 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 [11, 12].

Уравнение массопереноса с применением МКР с помощью левой пространственной разности имеет вид:

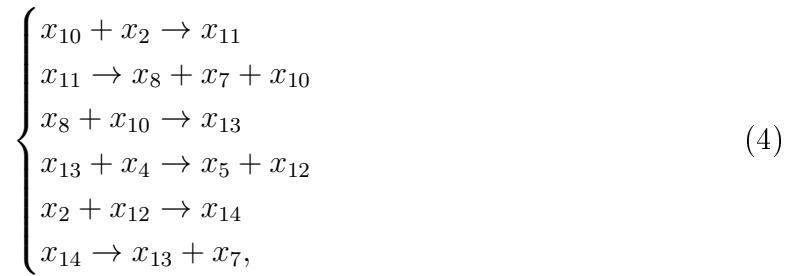
$$\varepsilon_p \frac{c_{i,z}^j - c_{i,z}^{j-1}}{\tau} = D_i^{eff} \left(\frac{c_{i+1,z}^j - 2c_{i,z}^j + c_{i-1,z}^j}{h^2} + \frac{m}{h} \frac{c_{i,z}^j - c_{i-1,z}^j}{2h} \right) + \sum v_{in} \omega_n, \quad (3)$$

где h – шаг по радиусу; τ – шаг по времени; z – номер вещества; n – количество стадий.

3. Результаты и их обсуждение

Рассматривается процесс синтеза метил-трет-бутилового эфира (МТБЭ) под действием цеолита НУ. МТБЭ используется как антидетонационная присадка к бензином. Для данного процесса исследуется применение цеолитных катализаторов в

лабораторных условиях [13]. Рассмотрим следующую систему химических реакций:



где $x_{10} - NY$, $x_2 - (CH_3)_3COH$, $x_{11} - (CH_3)_3COH_2Y$, $x_8 - CH_2$, $x_7 - H_2O$, $x_{13} - (CH_3)_3C$, $x_4 - MeOH$, $x_5 - (CH_3)_3COMe$, $x_{12} - H$, $x_{14} - (CH_3)_3COH_2$.

Кинетические уравнения имеют следующий вид:

$$\begin{cases} \omega_1 = k_1 \cdot C_2 \cdot \theta_{10} \\ \omega_2 = k_2 \cdot \theta_{11} \\ \omega_3 = k_3 \cdot C_8 \cdot \theta_{10} \\ \omega_4 = k_4 \cdot C_4 \cdot \theta_{13} \\ \omega_5 = k_5 \cdot C_2 \cdot \theta_{12} \\ \omega_6 = k_6 \cdot \theta_{14} \end{cases}, \quad (5)$$

где ω_i – скорость реакции; k_i – константа скорости; C_i – концентрация вещества, моль/л; θ_i – доля поверхности катализатора, занятая i -м компонентом;

Начальные данные в начальный момент времени:

$$C_2 = C_2^0; \quad C_4 = C_4^0; \quad C_{10} = C_{10}^0; \quad C_i = 0; \quad i = 5, \dots, 8, 11, \dots, 14.$$

Тогда математическая модель кинетики будет иметь вид системы обыкновенных нелинейных дифференциальных уравнений [14]:

$$\begin{cases} \frac{\partial C_2}{\partial t} = -\omega_1 - \omega_5 \\ \frac{\partial C_4}{\partial t} = -\omega_4 \\ \frac{\partial C_5}{\partial t} = \omega_4 \\ \frac{\partial C_7}{\partial t} = \omega_2 + \omega_6 \\ \frac{\partial C_8}{\partial t} = \omega_2 - \omega_3 \end{cases}. \quad (6)$$

Построим дерево маршрута реакций, используя теорию графов (рис. 1) [4]:

С помощью графа мы сможем найти доли поверхности катализатора. Первый шаг – найдем вес дуги графа. Это отношение скорости реакции данной дуги к кон-

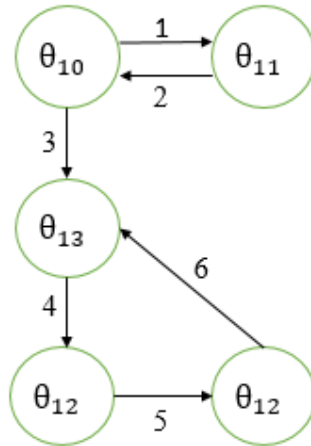


Рис. 1. Граф маршрута системы реакций МТБЭ.

центрации промежуточного соединения, из которого эта дуга выходит.

$$\begin{cases} b_1 = \frac{k_1 C_2 \theta_{10}}{\theta_{10}} = k_1 C_2 \\ b_2 = \frac{k_2 \theta_{11}}{\theta_{11}} = k_2 \\ b_3 = \frac{k_3 C_8 \theta_{10}}{\theta_{10}} = k_3 C_8 \\ b_4 = \frac{k_4 C_4 \theta_{13}}{\theta_{13}} = k_4 C_4 \\ b_5 = \frac{k_5 C_2 \theta_{12}}{\theta_{12}} = k_5 C_2 \\ b_6 = \frac{k_6 \theta_{14}}{\theta_{14}} = k_6 \end{cases} \quad (7)$$

Для каждой вершины существует дерево графа. Это незамкнутая совокупность дуг, проходящая через все вершины и входящая в данную. Вторым шагом – найдем вес данного дерева графа. Это произведение весов дуг, входящих в дерево графа.

$$\begin{cases} B_{10} = b_2 \\ B_{11} = b_1 \\ B_{12} = b_2 b_3 \\ B_{13} = b_2 b_3 b_4 \\ B_{14} = b_2 b_3 b_4 b_5 \end{cases} \quad .$$

Следующим шагом будет нахождение концентрации θ_i :

$$\theta_i = \frac{B_i}{\sum_i B_i} \quad (8)$$

Построим графики зависимости концентрации от времени, используя среду MATLAB [15]. Задача состоит из прямой и обратной задачи. В прямой задаче применяется решатель ode23s [16, 17] для нахождения концентраций в зависимости от времени. В

обратной задаче используется генетический алгоритм [18] и метод Хука-Дживса, также известный как метод конфигураций [19, 20] для нахождения констант скорости k_1 и k_2 .

На рис. 2 и 3 показаны зависимости концентрации от времени веществ $x_2 - (CH_3)_3COH$ и $x_5 - (CH_3)_3COMe$, а также сравнение концентраций с экспериментальными данными.

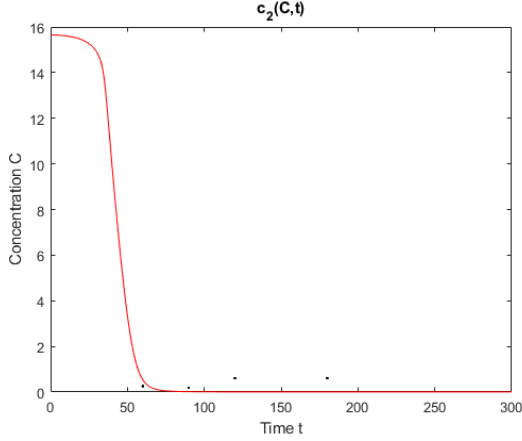


Рис. 2. Процессы расходования и образования компонента $x_2 - (CH_3)_3COH$

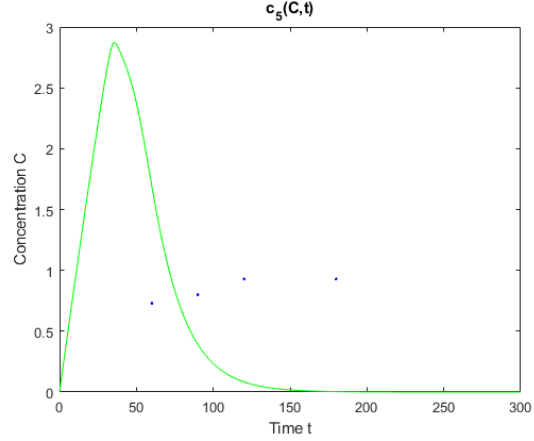


Рис. 3. Процессы расходования и образования компонента $x_5 - (CH_3)_3COMe$.

Следующим шагом будет применение уравнения массопереноса. С учётом кинетики математическая модель массопереноса на зерне катализатора имеет вид:

$$\begin{cases} \varepsilon_p \frac{dc_2}{dt} = D_2 \left(\frac{\partial^2 c_2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c_2}{\partial r} \right) - \omega_1 - \omega_5 \\ \varepsilon_p \frac{dc_4}{dt} = D_4 \left(\frac{\partial^2 c_4}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c_4}{\partial r} \right) - \omega_4 \\ \varepsilon_p \frac{dc_5}{dt} = D_5 \left(\frac{\partial^2 c_5}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c_5}{\partial r} \right) + \omega_4 \\ \varepsilon_p \frac{dc_7}{dt} = D_7 \left(\frac{\partial^2 c_7}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c_7}{\partial r} \right) + \omega_2 + \omega_6 \\ \varepsilon_p \frac{dc_8}{dt} = D_8 \left(\frac{\partial^2 c_8}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c_8}{\partial r} \right) + \omega_2 - \omega_3 \end{cases} \quad (9)$$

Граничные данные определены следующим образом:

$$\begin{cases} r = 0 : \frac{\partial c_i}{\partial r} = 0 \\ r = R_3 : c_i = C_i^p \end{cases} .$$

В рамках неявной разностной схемы, применяя уравнение (3), полученную систему уравнений, можно свести к общему виду [21, 22]:

$$Ac_{i+1,z}^j - Bc_{i,z}^j + Dc_{i-1,z}^j = F_{i,z}, \quad (11)$$

где $A = \frac{D_z^{eff}}{h^2}$; $B = \frac{3D_z^{eff}}{2h^2} + \frac{\varepsilon_p}{\tau}$; $D = \frac{D_z^{eff}}{2h^2}$; $F_{i,z} = -\sum v_{in}\omega_n - \frac{\varepsilon_p}{\tau}c_{i,z}^{j-1}$; $i = \overline{2, N-1}$; $j = \overline{2, M-1}$; $z = \overline{1, 4}$.

Положим, что существуют такие наборы чисел $\alpha_{i,z}$ и $\beta_{i,z}$ при которых

$$c_{i,z}^j = \alpha_{i,z} c_{i+1,z}^j + \beta_{i,z} \quad (12)$$

т. е. трехточечное уравнение второго порядка (11) преобразуется в двухточечное уравнение первого порядка (12). Уравнение (12) решается методом прогонки.

Примем для модельной реакции (4): $\varepsilon_p = 0.5$; $D_z = 1$; $k_1 = 7.02$; $k_2 = 0.09$; $k_3 = 0.052$; $k_4 = 2.6775$; $k_5 = 0.74$; $k_6 = 1.1775$.

Уменьшим в связи (12) индекс на единицу и полученное выражение $c_{i-1,z}^j = \alpha_{i-1,z} c_{i,z}^j + \beta_{i-1,z}$ подставим в уравнение (11):

$$Ac_{i+1,z}^j - Bc_{i,z}^j + D(\alpha_{i-1,z} c_{i,z}^j + \beta_{i-1,z}) = F_{i,z}. \quad (13)$$

Приведём подобные в уравнении (13):

$$c_{i,z}^j = \frac{A}{B - D\alpha_{i-1,z}} c_{i+1,z}^j + \frac{D\beta_{i-1,z} - F_{i,z}}{B - D\alpha_{i-1,z}} \quad (14)$$

Полученное выражение имеет вид (12) и будет с ним совпадать, если при всех $i = \overline{2, N-1}$ выполняются соотношения:

$$\alpha_{i,z} = \frac{A}{B - D\alpha_{i-1,z}}; \beta_{i,z} = \frac{D\beta_{i-1,z} - F_{i,z}}{B - D\alpha_{i-1,z}} \quad (15)$$

Вычисление коэффициентов $\alpha_{i,z}$ и $\beta_{i,z}$ составляют прямой ход прогонки. Обратный ход прогонки определяется формулой (14).

Используя начальные и граничные условия, вычислим $\alpha_{1,z}$ и $\beta_{1,z}$, для нахождения последующих прогоночных коэффициентов: $\alpha_{1,z} = 0$; $\beta_{1,2} = C_2^0$; $\beta_{1,4} = C_4^0$; $\beta_{1,10} = C_{10}^0$; $\beta_{1,i} = 0$; $i = 5..8, 11..14$.

Графики на рис. 4 и 5 показывают, как расходуются и образуются компоненты $x_2 - (CH_3)_3COH$ и $x_5 - (CH_3)_3COMe$ модельной реакции (14) в зависимости от времени реакции и радиуса зерна катализатора. По графику изменения концентрации $c_2(r,t)$ (рис. 4) наблюдается расходование компонента x_2 по времени t , который участвует в двух стадиях реакции (14). График изменения концентрации $c_5(r,t)$ (рис.5) показывает образование компонента x_5 по времени t .

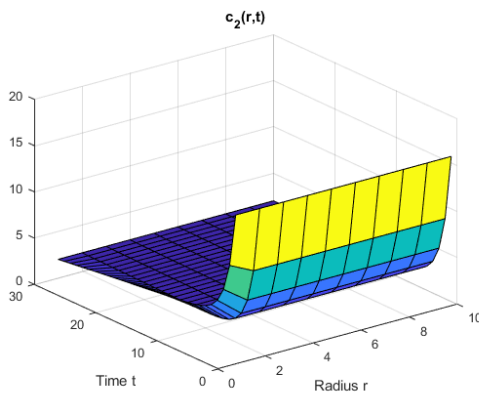


Рис. 4. Процессы образования компонента $x_2 - (CH_3)_3COH$

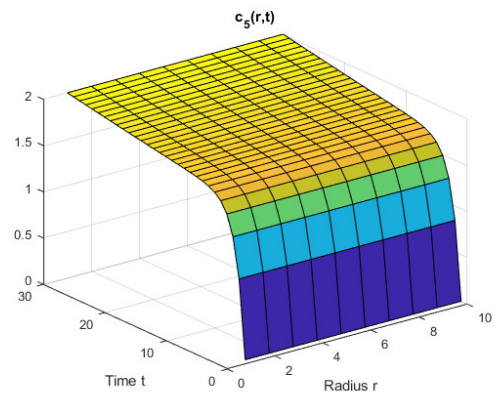


Рис. 5. Процессы расходования компонента $x_5 - (CH_3)_3COMe$.

4. Заключение

Таким образом, разработаны алгоритм и программа решения систем уравнений в частных производных для моделирования кинетики и диффузии на зерне катализатора многостадийной химической реакции с применением теории графов для гетерогенной реакции. Разработанная программа позволяет получить зависимости концентраций компонентов от времени реакции и радиуса зерна катализатора.

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. P. 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. Киперман С.Л. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. М.: Химия, 1979. 352 с.
5. Левеншпиль О. Инженерная химия гетерогенного катализа. М.: Химия, 1984. 650 с.
6. Вэйлас С. Химическая кинетика и расчеты промышленных реакторов. М.: Химия, 1967. 416 с.
7. Загоруйко А.Н. Основы математического моделирования каталитических реакторов. Новосибирск: Химия, 2015. 64 с.
8. Gear C.V. Numerical initial value problems in ordinary differential equations. Englewood Cliffs: Pentice-Hall, 1971. 252 p.
9. Миньков Л.Л., Шрагер Э.Р. Основные подходы к численному решению одномерных уравнений газовой динамики: учеб. пособие. Томск: СТУ, 2016. 136 с.
10. Мороз Л.И., Масловская А.Г. Решение дифференциальных задач методом конечных элементов. Учебное пособие. Благовещенск: Амурский гос. ун-т, 2019. 110 с.
11. Слабнов В.Д. Численные методы: учебник. Санкт-Петербург: Лань, 2020. 392 с.
12. 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. P. 1824-1833.
13. 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.

14. Koledina K. F., Koledin S. N., Shchadneva 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. P. 444–449.
15. Тынкевич М.А., Пимонов А.Г. Введение в численный анализ: учеб. пособие. КузГТУ. Кемерово, 2017. 176 с.
16. Бахтиева Л.У. Научно-технические расчеты в системе MATLAB. Учебное пособие для студентов и аспирантов естественнонаучных факультетов. Казань: Изд-во КГУ, 2007. 44 с.
17. Shampine L.F., Reichelt M.W., Kierzenka J.A. Solving Index-1 DAEs in MATLAB and Simulink // SIAM Review. 1999. Vol. 41. P. 538-552.
18. Панченко Т В. Генетические алгоритмы: учебно-методическое пособие / под ред. Ю. Ю. Тарасевича. Астрахань: Издательский дом «Астраханский университет», 2007. 87 с.
19. Гольдштейн А.Л. Оптимизация в среде MATLAB: учеб. пособие. Пермь: Изд-во Перм. нац. исслед. политехн. ун-та, 2015. 192 с.
20. Аттетков А.В., Галкин С.В., Зарубин В.С. Метод Хука - Дживса // Методы оптимизации. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2003. С. 285. 440 с.
21. Крайнов А.Ю., Миньков Л.Л. Численные методы решения задач тепло- и массопереноса: учеб. пособие. Томск: STT, 2016. 92 с.
22. Кузнецов Г.В., Шеремет М.А. Разностные методы решения задач теплопроводности: учебное пособие. Томск, 2007. 172 с.

MSC 80A30

Mathematical simulation of a chemical reaction on a catalyst grain using the finite difference method

A. A. Usmanova¹, K. F. Koledina^{1,2}

Institute of Petrochemistry and Catalysis of RAS¹,
Ufa State Oil Technical University²

Abstract: A heterogeneous reaction of a multistage chemical reaction is considered. In the work, mathematical modeling of a system of equations consisting of partial derivatives of a parabolic type is carried out, taking into account the kinetics and mass transfer on the grain of the zeolite catalyst. The graph-theoretic method is used to build the system, and the finite difference method is used to solve it. The study shows the results obtained by modeling the reaction of the synthesis of methyl tert-butyl ether under the action of HY on the catalyst grain.

Keywords: mathematical modeling, finite difference method, diffusion, kinetics, mass transfer in a catalyst grain.

References

1. R.Z. Zainullin, K.F. Koledina, A.F. Akhmetov, I.M. Gubaidullin, Kinetics of the Catalytic Reforming of Gasoline *Kinetics and Catalysis*, 2017, Vol. 58, №. 3, P. 279–289.
2. Yu.A. Chumakov, A.G. Knyazeva, G.A. Pribytkov, Simulation of the synthesis by combustion of a composite material in a three-component powder mixture, *Chemical Physics and Mezoscopy*, 2020, V. 22, No. 4, P. 405-420.
3. A.N. Bykov, A.M. Erofeev, E.A. Sizov, A.A. Fedorov, Method of parallelizing the sweep on hybrid computers, *Vychisl. met. Programming*, 2013, V. 14, No. 2, P. 43–47.
4. S.L. Kiperman, Fundamentals of chemical kinetics in heterogeneous catalysis, Moscow, Chemistry, 1979, 352 p.
5. O. Levenshpil, Engineering chemistry of heterogeneous catalysis, Moscow, Chemistry, 1984, 650 p.
6. S. Valas, Chemical kinetics and calculations of industrial reactors, Moscow, Chemistry, 1967, 416 p.
7. A.N. Zagoruiko, Fundamentals of Mathematical Modeling of Catalytic Reactors, Novosibirsk, Chemistry, 2015, 64 p.
8. C.V. Gear, Numerical initial value problems in ordinary differential equations, Englewood Cliffs: Pentice-Hall, 1971, 252 p.
9. L.L. Minkov, E.R. Shrager, Basic Approaches to the Numerical Solution of One-Dimensional Equations of Gas Dynamics: textbook, Tomsk: STT, 2016, 136 p.

10. L.I. Moroz, A.G. Maslovskaya, Solving Differential Problems by the Finite Element Method. Tutorial, Blagoveshchensk: Amur State. un-t, 2019, 110 p.
11. V.D. Slabnov, Numerical Methods: Textbook, St. Petersburg: Lan, 2020, 392 p.
12. S. Toppinen, T.-K. Rantakyla, T. Salmi, J. Aittamaa, Kinetics of the liquid-phase hydrogenation of benzene and some monosubstituted alkylbenzenes over a nickel catalyst, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1996, Vol. 35, P. 1824-1833.
13. A.R. Baiguzina, L.I. Galliamova, R.I. Khusnutdinov, Synthesis of alkyl tert-butyl ethers in the presence of zeolite catalysts, *Bulletin of the Bashkir University*, 2020, V. 25, No. 4, P. 748-755.
14. K.F. Koledina, S.N. Koledin, N.A. Shchadneva, I.M. Gubaidullin, Kinetics and mechanism of the catalytic reaction between alcohols and dimethyl carbonate, *J. Phys. Chem. A.*, 2017, Vol. 91, I. 3, P. 444-449.
15. M.A. Tynkevich, A. G. Pimonov, Introduction to numerical analysis. Textbook, KuzGTU, Kemerovo, 2017, 176 p.
16. L.U. Bakhtieva, Scientific and technical calculations in the MATLAB system. Textbook for students and graduate students of natural science faculties, Kazan, Publishing house of KGU, 2007, 44 p.
17. L.F. Shampine, M.W. Reichelt, J.A. Kierzenka, Solving Index-1 DAEs in MATLAB and Simulink, *SIAM Review*, 1999, Vol. 41, P. 538-552.
18. T.V. Panchenko, Genetic algorithms: teaching aid, ed. Yu. Yu. Tarasevich, Astrakhan, Astrakhan University Publishing House, 2007, 87 p.
19. A.L. Goldstein, Optimization in the MATLAB environment. Textbook, Perm, Publishing House of Perm. nat. research polytechnic un-ta, 2015, 192 p.
20. A.V. Attetkov, S.V. Galkin, V.S. Zarubin, "The Hook-Jeeves Method", Optimization Methods, M., Publishing house of MSTU im. N.E. Bauman, 2003, P. 285, 440 p.
21. A.Yu. Krainov, L.L. Minkov, Numerical methods for solving problems of heat and mass transfer. Textbook, Tomsk, STT, 2016, 92 p.
22. G.V. Kuznetsov, M.A. Sheremet, Difference methods for solving heat conduction problems. Textbook, Tomsk, 2007, 172 p.