

УДК 519.63

Математическое моделирование нестационарного процесса в слое катализатора*

Язовцева О.С., Пескова Е.Е., Митрюхин И.В., Усманова А.А.

Национальный исследовательский Мордовский государственный университет

Аннотация: В статье представлена математическая модель и вычислительный алгоритм для нестационарного процесса в слое катализатора с учетом формы зерна. В основу явно-неявного вычислительного алгоритма положен принцип расщепления по физическим процессам. Алгоритм исследован на сходимость и устойчивость. Он протестирован на задачах с известным аналитическим решением. Адекватность математической модели проверена сравнением с экспериментальными данными. С использованием разработанных модели и алгоритма проиллюстрирована экспериментально наблюдаемая эффективность динамического режима нестационарного процесса.

Ключевые слова: нестационарные процессы, вычислительный алгоритм, динамический режим.

1. Постановка задачи

Общеизвестными являются вычислительные трудности при решении задач физической химии. В первую очередь это связано с жесткостью систем дифференциальных уравнений, описывающих процесс [1]. При построении вычислительного алгоритма наличие множества разномасштабных процессов располагает к применению принципа расщепления по физическим процессам. В настоящей работе предложен вычислительный алгоритм для исследования математической модели нестационарных процессов в слое катализатора, учитывающей форму зерна, многостадийную гетерогенную кинетику и вынужденный конвективный перенос в порах зерна.

Рассмотрим математическую модель нестационарных процессов в слое катализатора:

$$\frac{\partial c^* \hat{T}}{\partial \hat{t}} + \xi_T \frac{\partial^2 \hat{T}}{\partial \hat{t}^2} = \alpha S_z (\hat{T}_g - \hat{T}) + \frac{\partial}{\partial \hat{l}} \left(\lambda \frac{\partial \hat{T}}{\partial \hat{l}} \right) + \frac{a+1}{R^{a+1} \bar{Z}} \int_0^R \int_0^Z \sum_{p=1}^{N_{reac}} Q_p W_p \hat{r}^a d\hat{r} d\hat{z}; \quad (1)$$

$$\frac{\partial \varepsilon y_m}{\partial \hat{t}} + \xi_y \frac{\partial^2 y_m}{\partial \hat{t}^2} = \frac{1}{\hat{r}^a} \frac{\partial}{\partial \hat{r}} \left(\hat{r}^a D^* \frac{\partial y_m}{\partial \hat{r}} - \hat{r}^a \hat{\mu} y_m \right) + (2-a) \frac{\partial}{\partial \hat{z}} \left(D^* \frac{\partial y_m}{\partial \hat{z}} - \hat{\mu} y_m \right) + \quad (2)$$

$$+ \sum_{p=1}^{N_{reac}} \nu_{mp} W_p; \quad (3)$$

$$\frac{1}{\hat{r}^a} \frac{\partial}{\partial \hat{r}} \hat{r}^a \hat{\mu} + (2-a) \frac{\partial}{\partial \hat{z}} \hat{\mu} = \sum_{m=1}^{N_{gas}} \sum_{p=1}^{N_{reac}} \nu_{mp} W_p; \quad (4)$$

$$\frac{\partial \theta_m}{\partial \hat{t}} = \sum_{p=1}^{N_{reac}} \nu_{mp} W_p, \quad (5)$$

*Исследование выполнено при поддержке РНФ, проект № 25-21-00242.

$$u \frac{\partial c_g \hat{T}_g}{\partial \hat{t}} = \alpha S_z (\hat{T} - \hat{T}_g), \quad (6)$$

$$u \frac{\partial x_m}{\partial \hat{t}} = \beta S_z \left(\frac{1}{R} \int_0^R y_m d\hat{r} \Big|_{\hat{z}=Z} + (2-a) \frac{1}{Z} \int_0^Z y_m d\hat{z} \Big|_{\hat{r}=R} - x_m \right). \quad (7)$$

Здесь t – время, с; y_m , $m = \overline{1, N_{gas}}$ – мольные (объемные) доли компонент газовой фазы реакции, N_{gas} – количество веществ газовой фазы; θ_o , $o = \overline{1, N_{solid}}$ – мольные доли компонент твердой фазы реакции, N_{solid} – количество веществ твердой фазы; $\nu_{m\sigma}$, $\sigma = \overline{1, N_{reac}}$ – стехиометрический коэффициент вещества m в реакции σ , N_{reac} – количество реакций в схеме химических превращений; $\hat{r}$, $\hat{z}$ – координаты вдоль радиуса и оси зерна катализатора, м; $\hat{\mu}$ – скорость вынужденной конвекции, м/с; ε – пористость зерна катализатора; D^* – эффективный коэффициент диффузии, м²/с; c^* – коэффициент объемной теплоемкости, Дж/м³/К; $\hat{T}$ – температура зерна, К; λ^* – эффективный коэффициент теплопроводности зерна, Вт/м/К; Q_j – тепловой эффект реакции, Дж/м³; λ – эффективный коэффициент теплопроводности зерна, Дж/м/К; α – коэффициент теплообмена катализатора и газа в нем, Вт/м²/К; u – скорость движения газа в слое катализатора; S_z – удельная поверхность зерна катализатора, 1/м; a – параметр, отвечающий за форму зерна; ξ_T и ξ_y – малые параметры при гиперболических членах [2, 3].

2. Вычислительные результаты

Вычислительный алгоритм построен на основе принципа расщепления по физическим процессам [3, 4].

1. Химическая кинетика – неявный трехстадийный метод Рунге-Кутты пятого порядка точности с адаптивным шагом по времени.
2. Нагрев катализатора за счет реакций (интегральный член) – методом трапеций.
3. Уравнения диффузии-конвекции-реакции – явная трехслойная по времени разностная схема.
4. Значения концентраций на первом шаге по времени – метод Эйлера с пересчетом.
5. Уравнение теплопроводности – явная трехслойная по времени разностная схема.
6. Уравнения тепломассопереноса – неявные схемы метода Эйлера.
7. Среднеинтегральное концентраций на границе зерна – метод трапеций.
8. Аппроксимация граничных условий для зерна – схема второго порядка по пространству.

Сходимость алгоритма исследована в постановке сгущающихся сеток. Для исследования области его устойчивости применен сеточный принцип максимума [5]. Алгоритм верифицирован на экспериментальных данных, задачах с известным аналитическим решением и сравнением с математическим пакетом.

При исследовании нестационарного процесса окислительной регенерации получена иллюстрация преимуществ динамического режима над статическим в части снижения разогревов слоя (рис. 1). Начальная температура слоя катализатора и реакционной смеси 300°C, концентрация кислорода в реакционной смеси – 1%(об.).

Рассмотрены динамические режимы, заключающиеся в изменении температуры реакционной смеси:

- Din1: снижение температуры реакционной смеси на 100°C после 120 с и 240 с

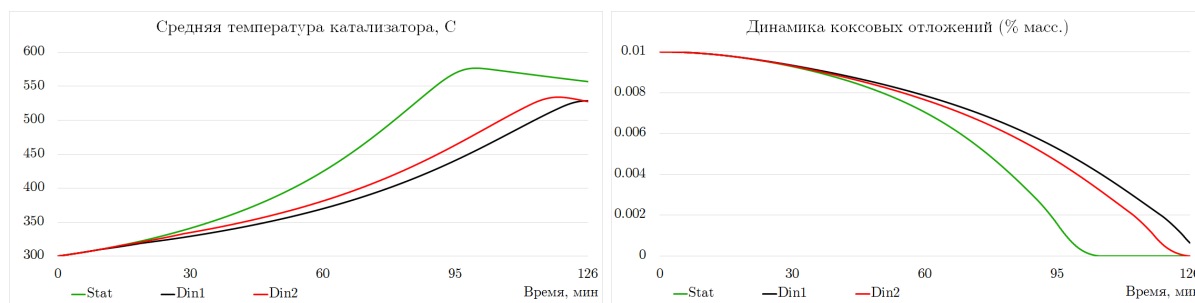


Рис. 1. Температура слоя катализатора

от начала процесса,

– Din2: снижение температуры реакционной смеси на 100°C после 180 с и 360 с от начала процесса.

Из рис. 1 хорошо прослеживается динамика процесса выжиг коксовых отложений. Снижение температуры ведет к падению эффективности, однако, оно существенно снижает разогрев катализатора при использовании режима Din1 на отдельных временных отрезках оно составляет до 100°C , что является существенным снижением для сохранения свойств катализатора при его регенерации.

Литература

1. Слинько М. Г. Моделирование химических реакторов. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1968. 95 с.
2. Yazovtseva O. S. Application of hyperbolization in the diffusion model of a heterogeneous process on a spherical catalyst grain // Numerical Analysis and Applications. 2024. Vol. 17, no. 4. P. 384-394.
3. Язовцева О. С., Пескова Е. Е. Математическое моделирование нестационарного химического процесса в зерне катализатора цилиндрической формы // Вычислительные методы и программирование. 2025. Т. 26, № 2. С. 129-139. DOI: 10.26089/NumMet.v26r209.
4. Язовцева О. С. Математическое моделирование нестационарного горения коксовых отложений в слое катализатора со сферической формой зерен // Журнал вычислительной математики и математической физики. 2025. Т. 65, № 6. С. 1047-1058.
5. Самарский А. А., Николаев Е. С. Методы решения сеточных уравнений. М.: Наука, 1985. 288 с.

MSC 35Q35

Mathematical modeling of an unsteady process in a catalyst layer

O.S. Yazovtseva, E.E. Peskova, I.V. Mitryukhin, A.A. Usmanova

National Research Mordovia State University

Abstract: The article presents a mathematical model and a computational algorithm for an unsteady process in a catalyst layer, taking into account the grain's shape. The explicit-implicit computational algorithm is based on the splitting by physical processes. The algorithm has been studied for convergence and stability. It has been tested on tasks with a known analytical solution. The adequacy of the mathematical model is verified by comparison with experimental data. Using the developed model and algorithm, the experimentally observed efficiency of the dynamic mode of an unsteady process is illustrated.

Keywords: unsteady processes, computational algorithm, dynamic mode.

References

1. Slinko M. G. Modelirovanie khimicheskikh reaktorov [Modeling of chemical reactors]. Novosibirsk: Nauka. Sib. otd-nie, 1968. 95 p. (in Russian)
2. Yazovtseva O. S. Application of hyperbolization in the diffusion model of a heterogeneous process on a spherical catalyst grain // Numerical Analysis and Applications. 2024. Vol. 17, no. 4. P. 384-394.
3. Yazovtseva O. S., Peskova E. E. Matematicheskoe modelirovanie nestatsionarnogo khimicheskogo protsessa v zerne katalizatora tsilindricheskoi formy [Mathematical modeling of unsteady chemical process in cylindrical catalyst grain] // Vychislitel'nye metody i programmirovaniye [Numerical Methods and Programming]. 2025. Vol. 26, no. 2. P. 129-139. DOI: 10.26089/NumMet.v26r209. (in Russian)
4. Yazovtseva O. S. Matematicheskoe modelirovanie nestatsionarnogo goreniya kokosovykh otlozhenii v sloe katalizatora so sfericheskoi formoi zeren [Mathematical modeling of unsteady coke deposits combustion in catalyst bed with spherical grains] // Zhurnal vychislitel'noi matematiki i matematicheskoi fiziki [Computational Mathematics and Mathematical Physics]. 2025. Vol. 65, no. 6. P. 1047-1058. (in Russian)
5. Samarskii A. A., Nikolaev E. S. Metody resheniya setochnykh uravnenii [Methods for solving grid equations]. Moscow: Nauka, 1985. 288 p. (in Russian)