

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Факультет естественных наук

**ОСНОВЫ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ
КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ**

Учебно-методическое пособие

Новосибирск
2016

УДК 66.011+66.08
ББК 24.54+35.11
О 751

Составитель:
д-р техн. наук А. Н. Загоруйко

Рецензент:
канд. техн. наук Н. А. Чумакова

Издание подготовлено в рамках работ совместного Научно-образовательного центра энергоэффективного катализа Новосибирского государственного университета и Института катализа им. Г. К. Борескова.

О 751 Основы математического моделирования каталитических реакторов : учеб.-метод. пособие / сост. А. Н. Загоруйко ; Новосиб. гос. ун-т. — Новосибирск : ИПЦ НГУ, 2016 — 42 с.

Учебно-методическое пособие предназначено для магистрантов и студентов 5-го курса факультета естественных наук НГУ, специальности «химия». В состав пособия включены основы построения математической модели каталитического реактора, а также описание некоторых аспектов моделирования каталитических реакторов.

УДК 66.011+66.08
ББК 24.54+35.11

© Новосибирский государственный университет, 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	4
1.1. Типы и классификация каталитических реакторов.....	4
1.2. Математическое моделирование как инструмент разработки и оптимизации каталитических реакторов.....	5
1.3. Упрощенные подходы к построению математических моделей каталитических процессов.....	9
1.4. Физически содержательные многоуровневые модели.....	11
2. Построение математической модели	13
2.1. Материальный баланс слоя катализатора.....	13
2.2. Процессы массопереноса реагентов в слое катализатора.....	19
2.3. Процессы массопереноса в гранулах катализатора.....	22
2.4. Энергетический (тепловой) баланс слоя катализатора.....	26
2.5. Процессы теплопереноса в слое катализатора.....	31
2.6. Процессы теплопереноса в грануле катализатора.....	33
2.7. Область применимости и модификации модели.....	33
3. Пример построения модели процесса	35
4. Численные методы решения	38
5. Заключение	40
6. Список рекомендуемой литературы	41

1. ВВЕДЕНИЕ

Разработка и оптимизация каталитических реакторов относятся к наиболее актуальным проблемам современной химической технологии. В то же время это одна из наиболее сложных задач как с теоретической, так и с практической точки зрения. Сложность объясняется, во-первых, многообразием типов, функций и условий работы каталитических реакторов, а во-вторых, необходимостью учета в каждом конкретном случае большого числа различных факторов и явлений, а также их возможных взаимодействий.

1.1. Типы и классификация каталитических реакторов

Различные типы каталитических реакторов можно проклассифицировать по различным принципам.

По типу каталитической системы каталитические реакторы подразделяются на гомогенные (когда и реагенты, и катализатор находятся в одной фазе, например жидкой) и гетерогенные (когда реагенты и катализатор находятся в разных фазах, наиболее типичный случай — жидкий или газообразный реакционный поток в присутствии твердого катализатора). Если в последнем варианте реагенты могут претерпевать в условиях реакции фазовые переходы типа жидкость–пар, то в этом случае говорят о трехфазных или многофазных реакторах.

По тепловому режиму реакторы подразделяются на два основных идеальных типа: адиабатический и изотермический. Идеальное приближение адиабатического реактора предполагает отсутствие теплообмена с внешней средой, и, соответственно, тепловой режим в таком реакторе полностью определяется тепловыми эффектами протекающих реакций. Идеальное приближение изотермического реактора основано на полной изотермичности реакционной системы, которая обеспечивается отводом или подводом тепла, компенсирующим тепловые эффекты химических взаимодействий. Разумеется, реальные реакторы на самом деле не соответствуют в точности ни одному из идеализированных типов и принадлежат к некоторым переходным типам. Тем не менее в определенных случаях можно говорить о приближении к идеальному типу: например, реакторы с большим диаметром, как правило, характеризуются относительно небольшими теплотеперьми и могут считаться адиабатическими.

По структуре слоя катализатора реакторы делятся на системы с неподвижным и движущимся слоем. При этом неподвижный слой может быть насыпным (что имеет место в случае применения зернистого или гранулированного катализатора) либо структурированным (типичные примеры — слой блочного монолитного катализатора, сеточные металлические катализаторы; сюда же можно отнести новые типы катализаторов на волокнистых и пенистых носителях). Движущийся слой может быть или кипящим, или

псевдооживленным (когда циркуляция катализатора осуществляется в пределах одного реактора), или реально движущимся (циркулирующим между двумя и более реакторами, например в системе реактор–регенератор).

По периодичности функционирования реакторы можно подразделить на реакторы непрерывного и периодического действия. Собственно, в реальной практике любой реактор работает периодически, так как требует периодических остановок на замену катализатора, ремонт, обслуживание и пр. Поэтому к реакторам периодического действия правильнее относить такие, в которых периодичность работы является элементом основного технологического цикла.

Здесь же следует упомянуть и другое понимание периодичности и временной динамики реакторов. По режиму эксплуатации реакторы могут быть стационарными и нестационарными. Стационарный подход, являющийся традиционным и общепринятым, подразумевает ведение процесса при постоянстве всех его параметров во времени (или по крайней мере стремление эксплуатировать его в таком режиме). В нестационарном подходе существенные параметры процесса, такие как температура или состояние катализатора, могут циклически изменяться во времени.

Очевидно, что приведенные типы классификации достаточно условны, а их список далек от завершенности. В реальной практике существует великое множество реакторов, которые используют различные комбинации перечисленных типовых признаков.

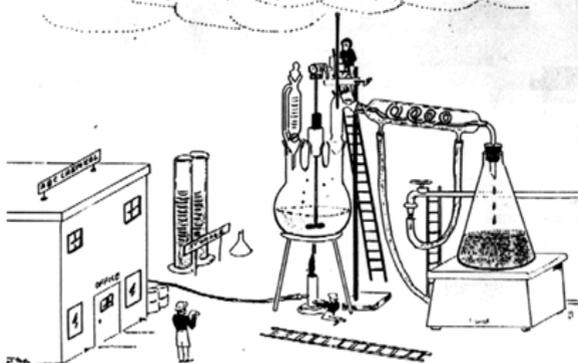
1.2. Математическое моделирование как инструмент разработки и оптимизации каталитических реакторов

Несмотря на все разнообразие различных типов, функций и специфических особенностей применения каталитических реакторов, можно сформулировать некоторые общие принципы их разработки.

Исторически первым сложился экспериментальный подход к разработке каталитических реакторов, основанный на проведении экспериментов различного масштаба. Такой подход, с одной стороны, позволяет непосредственно получить требуемую информацию. При этом, однако, возникает существенная проблема масштабирования реактора.

В силу того, что различные факторы, составляющие суть каталитического процесса (реакция, фазовые переходы, теплообмен, массообмен, теплотери и пр.), могут иметь существенно различный пространственный и временной масштаб, их комбинация на различных масштабных уровнях может приводить к совершенно разным закономерностям поведения реактора. Иными словами, результаты, полученные на небольшой лабораторной установке, нельзя непосредственно переносить на реактор промышленного масштаба.

*Наши лабораторные эксперименты были настолько успешны,
что мы решили не проводить пилотных испытаний и
построили сразу промышленную установку*



Автор рисунка Hugh E. Stitt (Компания Johnson Matthey, Англия)

С другой стороны, для получения объективных данных о каталитическом процессе необходимо вести эксперименты на реакторе большой мощности, что является весьма затратной процедурой и резко ограничивает гибкость эксперимента.

Начиная с 60-х гг. XX в. бурное развитие в мировой и отечественной практике получило математическое моделирование каталитических реакторов, основной целью которого как раз и стало решение проблемы масштабного переноса. Первоначально пионеры математического моделирования надеялись полностью отказаться от промежуточных экспериментальных этапов и научиться адекватно переносить данные лабораторных экспериментов на уровень промышленного реактора.

Однако позже возникло понимание, что моделирование далеко не всегда способно решить такую задачу. Главной причиной здесь стало то, что полностью корректное моделирование, которое бы максимально точно учитывало все факторы процесса и их взаимосвязи, оказалось весьма трудоемким, а иногда и просто невозможным. Например, процессы дезактивации катализаторов в реальной реакционной среде (и вытекающие отсюда немаловажные вопросы срока службы катализатора и изменения характеристик процесса во времени) для принципиально новых процессов вообще практически непредсказуемы или малопредсказуемы по причине объективных трудностей получения надежной информации в лабораторных условиях и, соответственно, трудностей с их описанием.

В связи с этим на практике стали применять модели различной степени упрощения, которые обеспечивают приемлемую трудоемкость, но при этом имеют ограниченный уровень точности и надежности результатов. В целом

же такой подход позволяет существенно ускорить процесс разработки реактора или процесса, но, к сожалению, в большинстве случаев не дает возможности полностью избежать этапа пилотных или опытно-промышленных экспериментов при масштабировании.

На сегодняшний день моделирование остается основным инструментом разработки каталитических процессов, однако вместо полного замещения традиционных инструментов (пилотных испытаний) в современной инженерной науке ему отводится роль, во-первых, средства для анализа, осмысления и адекватного переноса получаемой исследовательской информации между масштабными уровнями разрабатываемых систем, а во-вторых, метода быстрого и малозатратного накопления технологического опыта. В этом плане особый интерес представляет концепция качественно-количественного моделирования, которое, не претендуя на детальную точность количественного соответствия, тем не менее позволяет с высокой степенью достоверности анализировать качественные тенденции и проводить сопоставление технологических решений.

Оптимальной стратегией разработки любых новых каталитических процессов является предложенный М. Г. Слинько стратифицированный подход, сочетающий экспериментальные работы и моделирование.



Рис. 1. Член-корреспондент РАН Михаил Гаврилович Слинько (1914–2008), один из основателей Института катализа СО РАН и один из основоположников математического моделирования каталитических реакторов в мире

С современной точки зрения последовательность шагов от идеи технологии до реального промышленного каталитического процесса при этом отображена на рис. 2.

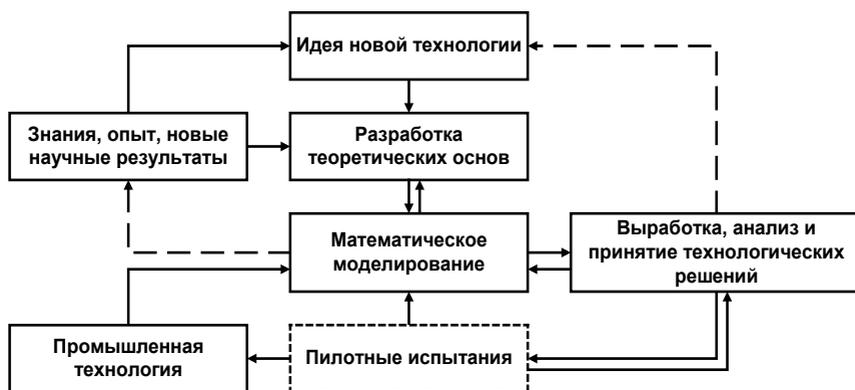


Рис. 2. Схема переноса информации между масштабными уровнями каталитического процесса

В основе всей процедуры лежит идея новой технологии, которая, разумеется, базируется на имеющейся в распоряжении исследователя информации — как в виде знаний и опыта относительно существующих технологий, так и в плане новых подходов и новых научных результатов, обеспечивающих новизну разработки. На основе этой информации исследователь может сформулировать теоретические основы будущей технологии, которые затем могут быть положены в основу математических моделей процесса на разном масштабном уровне, начиная от уровня термодинамики и процессов на поверхности катализатора до моделей каталитических реакторов и технологических схем.

Далее, на основе предварительных результатов моделирования могут вырабатываться и анализироваться технологические решения по реализации процесса. Следует отметить, что результаты, получаемые на этой стадии, могут быть вполне интересными с фундаментальной точки зрения и пополнять существующий научный базис.

После выбора оптимального технологического решения результаты исследований могут быть перенесены на уровень пилотной установки для изучения процесса и сопоставления расчетных данных и результатов пилотных испытаний. Как правило, на начальной стадии разработки это сопоставление приводит к необходимости внесения определенных коррективов в формулировки используемых математических моделей и параметров моделиро-

вания. По мере устранения несоответствий между теоретическим описанием и практическими результатами можно сделать следующий шаг — перейти к разработке промышленной технологии.

Видно, что процесс разработки технологии весьма сложен и насыщен обратными связями на всех уровнях. При этом центральным системообразующим звеном, объединяющим все уровни и обеспечивающим адекватный перенос информации между уровнями и ее анализ, является математическое моделирование.

Стоит отметить, что в западной научной парадигме более выражено отношение к математическому моделированию как к пассивному описательному инструменту. На взгляд автора, такой подход существенно обедняет возможности моделирования. Гораздо более продуктивен активный прогнозный подход, свойственный отечественной научной школе. Блестящим примером активного применения методов моделирования для создания принципиально новых технологий является разработка в ИК СО РАН каталитических реверс-процессов. Разумеется, в этом варианте (разработке нестационарных процессов) к качеству применяемых моделей и методов моделирования предъявляются существенно более строгие требования.

1.3. Упрощенные подходы к построению математических моделей каталитических процессов

В принципе, любая математическая модель каталитического реактора (как и любая математическая модель любого реального объекта) является упрощенной. Тем не менее уровень упрощений в моделях может существенно различаться.

Среди наиболее простых вариантов расчета каталитических реакторов можно выделить термодинамические подходы, метод, использующий время контакта как критерий подобия, а также методы «черного ящика».

Термодинамический подход основан на расчете равновесных степеней превращения реагентов. В рамках этого метода лежит предположение о том, что катализатор достаточно активен для обеспечения достижения химического равновесия в реакционной системе и, соответственно, что состав продуктов всецело определяется равновесными факторами.

Один из вариантов метода основан на *использовании констант равновесия химических реакций*, которые могут быть рассчитаны на основании справочных данных. Этот метод предполагает расчет свободной энергии Гиббса ΔG и затем константы равновесия реакции K_p на основании данных по энтальпиям (ΔH) и энтропиям (ΔS) реакций с использованием стехиометрического уравнения реакции и термодинамических данных по компонентам реакционной смеси.

$$K_p = e^{-\frac{\Delta G}{RT}} \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Достоинством этого варианта является простота и возможность проведения «ручных» расчетов без применения специального программного обеспечения. Минусом здесь является возникновение вычислительных сложностей при переходе к расчетам реакционных систем с большим количеством реакций и компонентов смеси, а также при учете тепловых эффектов реакций и фазовых переходов.

Метод минимизации свободной энергии Гиббса ΔG более сложен и реализуется только с помощью специального программного обеспечения, однако он существенно более универсален и может быть применен для расчета многофазных многокомпонентных систем с различными тепловыми режимами. Кроме того, в этом варианте не требуется задания системы химических реакций.

В целом термодинамический подход выгодно отличается относительной простотой и быстротой, а также тем, что при его использовании можно полностью обойтись без проведения экспериментов. Он позволяет получить информацию о возможных пределах по конверсии реагентов, выходу продуктов и пр., а также о тепловых режимах работы реактора. В то же время такой метод не предоставляет возможности судить о конструктивных параметрах реактора (объем загрузки катализатора, габариты и конструктивные особенности реактора и т. д.).

Другим упрощенным вариантом расчета реакторов является метод, использующий **время контакта как критерий химического подобия реакционных систем**. Этот метод основывается на экспериментальных данных о скоростях каталитических реакций и предполагает, что в промышленном реакторе будут достигнуты те же скорости реакций (и, соответственно, степени превращения реагентов), что и в лабораторном, при условии, что промышленный реактор будет работать при том же времени контакта (или той же объемной скорости подачи реагентов).

Такой метод позволяет оценить требуемое количество катализатора для реализации процесса и прочие важные технологические характеристики реактора и процесса, однако его применение достаточно ограничено. Основной причиной этих ограничений является проблема масштабного переноса. Иными словами, корректное использование метода подразумевает, что в исходных экспериментах обеспечены тепловые и аэродинамические условия в слое катализатора, адекватные промышленным условиям, что далеко не всегда возможно. Игнорирование этого фактора может приводить к существенному отличию расчетных результатов от практических и даже к их полному расхождению.

Математические модели типа «черного ящика» построены на феноменологическом описании каталитических реакторов с помощью эмпирических зависимостей. В частности, модель может основываться на статистике эксплуатации каталитического реактора и давать численное описание характеристик его работы в зависимости от рабочих условий. К достоинствам таких моделей относится их простота и (если такое вообще можно отнести к достоинствам, но тем не менее) минимальный уровень научного понимания сути происходящих в каталитическом процессе явлений.

Однако для сколько-нибудь успешного применения таких моделей необходим весьма обширный экспериментальный материал, кроме того, они обладают нулевой предсказательной силой за пределами экспериментального массива. Феноменологические модели могут использоваться в промышленной практике при оптимизации режимов эксплуатации существующих реакторов, но они практически бесполезны при разработке новых реакторов и новых каталитических процессов.

1.4. Физически содержательные многоуровневые модели

Высокая прогностическая сила и корректный учет масштабных факторов могут быть обеспечены только за счет применения физически содержательных моделей. Методологически такие модели должны быть построены на глубоком научном понимании взаимосвязи явлений разного масштаба и разной природы, протекающих в ходе каталитического процесса.

Для адекватного и корректного описания процессов, протекающих в каталитических реакторах, используют многоуровневые иерархические модели, которые на каждом из масштабных уровней включают физически содержательное описание явлений данного уровня с максимально возможной степенью отказа от использования феноменологии и подходов типа «черного ящика». При этом, однако, подразумевается, что с целью упрощения в качестве элементов модели возможно применение упрощенных подходов при условии, что эти подходы достаточно обоснованны и не приводят к принципиальному ухудшению адекватности и точности получаемых решений.

Типичные масштабные уровни, которые принимаются в рассмотрение при разработке каталитического процесса, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Типичные масштабные уровни

Масштабный уровень	Характерный геометрический размер
Термодинамика химических реакций	—
Кинетика каталитических реакций (поверхность катализатора, активный центр)	10^{-10} – 10^{-9} м

Внутридиффузионное торможение и процессы в гранулах катализатора	$10^{-8} - 10^{-6}$ м
Внешнедиффузионное торможение, процессы в слоях катализатора	$10^{-5} - 10^{-2}$ м
Слой катализатора, каталитический реактор	$10^{-1} - 10^1$ м
Технологическая схема	—

Как видно из табл. 1, такая стратификация позволяет охватывать весь диапазон масштабных уровней от молекулярного уровня до уровня больших технологических установок и производств с максимально корректным учетом существенных факторов процесса на каждом из масштабных ступеней.

Далее рассмотрим процедуру построения математической модели каталитических процессов на основании вышеизложенного подхода.

2. ПОСТРОЕНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

2.1. Материальный баланс слоя катализатора

Представим трехмерный реакционный объем реактора как среду, состоящую из элементарных кубических ячеек бесконечно малого размера (рис. 3). Предполагается, что ячейка включает в себя свободный объем, в котором находится подвижная реакционная газообразная или жидкофазная среда (доля свободного объема в объеме ячейки составляет ε), а также твердый неподвижный катализатор (доля объема ячейки, приходящейся на катализатор, составляет $1-\varepsilon$).

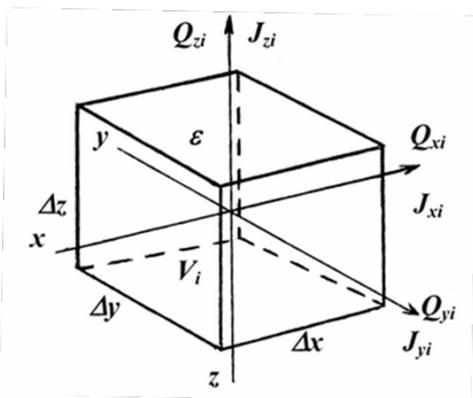


Рис. 3. Пространственная схема элементарной ячейки реакционного объема

Через элементарную ячейку происходит перенос массы каждого из компонентов реакционной среды как за счет конвективного потока Q (связанного с движением реакционной среды через объем), так и за счет кондуктивного потока J (связанного с диффузией компонентов в реакционном объеме). Внутри ячейки находится некоторое количество каждого реагента, которое удобнее всего выразить в виде нормального идеально-газового объема V_i (которое является эквивалентом количества молей ¹). При этом предполагается, что в реакционном объеме протекает j возможных превращений (химических реакций, фазовых переходов, адсорбционно-десорбционных процессов и пр.), скорости которых характеризуются величиной W_j .

¹ Возможно также использование количества вещества в массовом исчислении, однако это затрудняет переход к мольным концентрациям (или парциальным давлениям), которые обычно используются в кинетических уравнениях.

Изменение величины V_i за малое время Δt можно описать уравнением

$$\Delta V_i = (-\Delta Q_{xi} - \Delta Q_{yi} - \Delta Q_{zi} + \Delta J_{xi} + \Delta J_{yi} + \Delta J_{zi} + V \sum_j \nu_{ij} w_j) \Delta t, \quad (1)$$

где ΔQ и ΔJ — изменение величин конвективного и кондуктивного потоков на границах ячейки (индексы x, y, z соответствуют пространственным координатам, индекс i относится к i -ому веществу), ν_{ij} — стехиометрический коэффициент i -го вещества в j -ом превращении.

От общего объема V_i и объемных потоков Q_i и J_i можно перейти к концентрациям, используя следующие преобразования:

$$V_i = \varepsilon c_i V = \varepsilon c_i \Delta x \Delta y \Delta z \quad (2)$$

$$Q_{xi} = c_i u_x \Delta y \Delta z \quad (3)$$

$$Q_{yi} = c_i u_y \Delta x \Delta z \quad (4)$$

$$Q_{zi} = c_i u_z \Delta x \Delta y \quad (5)$$

$$J_{xi} = D_{xi} \Delta y \Delta z \frac{\Delta c_i}{\Delta x} \quad (6a)$$

$$J_{yi} = D_{yi} \Delta x \Delta z \frac{\Delta c_i}{\Delta y} \quad (6b)$$

$$J_{zi} = D_{zi} \Delta x \Delta y \frac{\Delta c_i}{\Delta z} \quad (6c)$$

где c_i — объемная (мольная) концентрация i -го вещества в элементарной ячейке ², ε — доля свободного объема элементарной ячейки, V — общий объем элементарной ячейки, u — скорости движения реакционного потока по пространственным направлениям (приведенные на нормальные условия и на полное сечение ячейки в указанном направлении), D — коэффициенты диффузии данного вещества по пространственным направлениям.

² Концентрация c_i формально безразмерна и имеет реальную размерность ст. м³ i -го вещества на м³ объема ячейки или молей i -го вещества на моль реакционной смеси.

С учетом этих преобразований уравнение (1) может быть приведено к виду

$$\begin{aligned} \varepsilon \frac{\Delta c_i}{\Delta t} = & -\frac{\Delta(c_i u_x)}{\Delta x} - \frac{\Delta(c_i u_y)}{\Delta y} - \frac{\Delta(c_i u_z)}{\Delta z} + \\ & + \frac{\Delta(D_{xi}\Delta c_i)}{\Delta x^2} + \frac{\Delta(D_{yi}\Delta c_i)}{\Delta y^2} + \frac{\Delta(D_{zi}\Delta c_i)}{\Delta z^2} + \sum_j v_{ij} w_j \end{aligned} \quad (7)$$

и далее к дифференциальному виду

$$\begin{aligned} \varepsilon \frac{\partial c_i}{\partial t} = & -\frac{\partial(c_i u_x)}{\partial x} - \frac{\partial(c_i u_y)}{\partial y} - \frac{\partial(c_i u_z)}{\partial z} + \\ & + \frac{\partial^2(D_{xi}c_i)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2(D_{yi}c_i)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2(D_{zi}c_i)}{\partial z^2} + \sum_j v_{ij} w_j. \end{aligned} \quad (8)$$

Система уравнений (8) для всех веществ, составляющих реакционную смесь, фактически является общим и универсальным уравнением материального баланса. Для полноты модели она должна быть дополнена начальными и граничными условиями, отражающими специфику конструкции и условия работы реального реактора.

Очевидно, что для решения такой модели также требуется установление взаимосвязи между переменными. Например, для реактора произвольной геометрии необходим корректный учет распределения скоростей движения, состава и температуры реакционной среды по объему реактора. Такое распределение может быть получено в результате чрезвычайно трудоемких гидродинамических расчетов, причем эти расчеты будут осложняться сильной взаимной зависимостью параметров модели. Необходимо отметить, что такие детальные расчеты имеют смысл при моделировании конкретных конструкций реакторов. Их применение нецелесообразно при разработке базовых основ технологии, поэтому на этой стадии желательно избегать их за счет разумных упрощений модели.

В частности, для многих практически значимых случаев (например, при моделировании процессов в неподвижных слоях катализатора при хорошем уровне равномерности распределения потока реакционной среды по сечению слоя) можно пренебречь радиальными составляющими конвективного и кондуктивного потоков. В этом случае уравнение (8) сводится к существенно более простому одномерному варианту³:

$$\varepsilon \frac{\partial c_i}{\partial t} = -\frac{\partial(c_i u_x)}{\partial x} + \frac{\partial^2(D_{xi}c_i)}{\partial x^2} + \sum_j v_{ij} w_j \quad (9)$$

³ При условии наличия осевой симметрии слоя и неизменности его геометрии (сечения) слоя по его длине система может быть также приведена к двумерной с двумя пространственными координатами — длина слоя и его радиус.

с граничными условиями

$$\begin{aligned}
 t = 0 & \Rightarrow c_i(x) = c_i^{нач}(x) \\
 x = 0 & \Rightarrow \begin{cases} u = u_{вх}; c_i = c_i^{вх}, \\ \frac{\partial c_i}{\partial x} = 0 \end{cases} \\
 x = X & \Rightarrow \frac{\partial c_i}{\partial x} = 0
 \end{aligned} \tag{9a}$$

где индекс *нач* относится к начальному значению, *вх* — ко входным условиям (на входе в слой катализатора), *X* — полная длина слоя в аксиальном направлении ⁴.

Если в процессе относительно малы концентрации ключевых реагентов, а также в случае, если в результате превращения не происходит изменения общего числа молей реагентов, можно пренебречь изменением скорости потока и коэффициента диффузии:

$$\varepsilon \frac{\partial c_i}{\partial t} = -u \frac{\partial c_i}{\partial x} + D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} + \sum_j v_{ij} w_j \tag{10}$$

с граничными условиями

$$\begin{aligned}
 t = 0 & \Rightarrow c_i(x) = c_i^{нач}(x) \\
 x = 0 & \Rightarrow \begin{cases} c_i = c_i^{вх} \\ \frac{\partial c_i}{\partial x} = 0 \end{cases} \\
 x = X & \Rightarrow \frac{\partial c_i}{\partial x} = 0
 \end{aligned} \tag{10a}$$

Как показывает практика, учет диффузионного потока вещества актуален только для коротких слоев при высокой скорости реакции и малой скорости реакционного потока. В связи с этим для многих процессов уравнение (10) может быть упрощено до вида нестационарного уравнения реактора идеального вытеснения:

$$\varepsilon \frac{\partial c_i}{\partial t} = -u \frac{\partial c_i}{\partial x} + \sum_j v_{ij} w_j \tag{11}$$

⁴ Следует отметить, что в этом случае под границами $x = 0$ и $x = X$ для условия $\partial c_i / \partial x = 0$ более корректно понимать не границы слоя катализатора, а границы реактора, так как за счет диффузионного переноса концентрация реагентов может изменяться по длине реактора даже за пределами слоя катализатора.

с граничными условиями

$$\begin{aligned} t = 0 &\Rightarrow c_i(x) = c_i^{нач}(x) \\ x = 0 &\Rightarrow c_i = c_i^{вх} \end{aligned} \quad (11a)$$

И наконец, возможно также упрощение для стационарного реактора идеального вытеснения, когда можно пренебречь производной концентрации по времени:

$$u \frac{\partial c_i}{\partial x} = \sum_j v_{ij} w_j \quad (12)$$

с граничным условием

$$x = 0 \Rightarrow c_i = c_i^{вх} . \quad (12a)$$

Все вышеприведенные уравнения относятся к движущейся реакционной среде. Однако для адекватного описания нестационарной гетерогенно-каталитической системы необходим также детальный учет динамического изменения состояния поверхности катализатора. Такие изменения могут быть связаны как химическим взаимодействием компонентов реакционной среды с активными компонентами поверхности катализатора (хемосорбция), так и взаимодействием различных компонентов поверхности катализатора между собой (поверхностная реакция), адсорбционно-десорбционными процессами и фазовыми переходами.

Для соблюдения эквивалентности подхода и стыковки уравнений материального баланса для реакционного потока и катализатора предпочтительно также использовать выражения количества вещества в виде идеально-газовых объемов. Понятно, что для поверхностных соединений, которые по определению не являются газообразными, такой подход условен, но это никоим образом не противоречит его применению.

В этой ситуации для поверхностных соединений можно записать то же общее уравнение баланса (1), только без учета конвективного и кондуктивного переноса массы (в силу неподвижности катализатора):

$$\frac{\Delta V_i^*}{\Delta t} = V \sum_j v_{ij} w_j . \quad (13)$$

Поскольку кинетические и термодинамические выражения для скоростей поверхностных реакций, фазовых превращений и адсорбционных равновесий обычно оперируют безразмерными поверхностными концентрациями (доля сорбционного покрытия поверхности, доля занятых активных центров, объемная доля заполнения пор катализатора жидким компонентом

и пр.), необходим перевод идеально-газовых объемов в такие единицы. Такой перевод можно сделать, зафиксировав максимально возможный объем поверхностного соединения в идеально-газовом представлении. В этом случае уравнение (13) можно преобразовать (с учетом перехода к дифференциальной форме) к виду

$$a_i^{\max} \frac{\partial \theta_i}{\partial t} = \sum_j v_{ij} w_j, \quad (14)$$

где a_i^{\max} — максимальное количество данного вещества в единичном реакционном объеме, выраженное в относительном идеально-газовом представлении (например, ст. м³ вещества на м³ реакционного объема), θ — безразмерная поверхностная концентрация (доля поверхности, занятой сорбированным веществом).

Фактически величина a_i^{\max} является безразмерной характеристикой емкости поверхности катализатора (для сорбционных процессов — сорбционной емкости). Для хемосорбционных и поверхностных химических реакций, а также для адсорбционно-десорбционных процессов эта безразмерная величина может быть представлена в следующем виде:

$$a_i^{\max} = \frac{n s \rho^* 10^3 (1 - \varepsilon) V_m}{\sigma^* 10^{-20} N_A}, \quad (15)$$

где n — число сорбционных слоев (для хемосорбции, поверхностных реакций и монослойной физической адсорбции $n = 1$), s — удельная внутренняя поверхность катализатора (м²/г), ρ — истинная плотность материала катализатора (кг/м³), V_m — объем моля газа при нормальных условиях (0,0224 ст. м³/моль), σ — площадь адсорбционной площадки (Å² на одну молекулу), N_A — число Авогадро (6,02*10²³ молекул/моль).

Принципиальным вопросом является вид кинетических функций w_j . По сути, именно кинетические уравнения определяют химическую специфику процесса и отличия одного процесса от другого. Это связано с тем, что все остальные компоненты модели носят преимущественно или полностью физический характер и не связаны с химическими превращениями.

Для стационарных процессов скорость реакции является функцией от состава смеси, температуры и давления:

$$w_j = w_j(\bar{c}, T, P). \quad (16)$$

В случае нестационарного процесса приходится учитывать изменение скоростей во времени. При этом непосредственное выражение w_j как функций от времени t неэффективно, поскольку такое изменение может быть весьма неоднозначным во времени в зависимости от условий процесса. Го-

раздо более продуктивно использование зависимости скоростей от динамически изменяющегося состояния катализатора, которое может быть вполне адекватно описано концентрациями поверхностных соединений θ :

$$w_j = w_j(\bar{c}, T, P, \bar{\theta}), \quad (17)$$

а вся временная динамика процесса при этом выражается уравнениями (14).

К сожалению, на сегодняшний день не существует сколько-нибудь надежных методов теоретического предсказания скоростей гетерогенных каталитических реакций, поэтому кинетические данные можно получить только экспериментально. В некоторых случаях процесс построения кинетических моделей оказывается более сложным и трудоемким, чем все прочие компоненты моделирования каталитического реактора.

2.2. Процессы массопереноса реагентов в слое катализатора

Существенным фактором гетерогенного каталитического процесса является наличие внешнедиффузионных торможений, которые сводятся к тому, что при относительно большой скорости реакции реагент может не успевать диффундировать из потока реакционной смеси к внешней поверхности гранул катализатора. За счет этого концентрации реагентов и продуктов в потоке реакционной смеси и на поверхности гранул могут существенно отличаться, а реальная скорость реакции — лимитироваться этим фактором.

В общем случае для корректного моделирования внешнедиффузионного торможения необходимо рассматривать детальную картину конвективных и диффузионных потоков, а также концентрационных полей в слое катализатора. Очевидно, что такой подход чрезвычайно сложен, вместо него, как правило, применяется существенно более простой линеаризованный подход на основе коэффициентов массообмена. В этом подходе постулируется наличие двух определяющих концентраций реагента (в реакционном потоке c_i и около поверхности катализатора c_i^k), а скорость массопереноса принимается линейно пропорциональной разности этих концентраций:

$$\beta_i S_{y\partial} (c_i^k - c_i) = \sum_j \nu_{ij} w_j, \quad (18)$$

где β_i — коэффициент массообмена для i -го реагента (м/сек или норм. м³ реагента на м² поверхности гранул катализатора в секунду), $S_{y\partial}$ — удельная геометрическая поверхность гранул катализатора в слое (м⁻¹ или м² на м³ слоя).

Удельная внешняя поверхность гранул катализатора определяется на основе специфики геометрии различных каталитических слоев. Для слоя из

частиц сферической формы с диаметром d она может быть вычислена по формуле

$$S_{y\partial} = \frac{6(1-\varepsilon)}{d}, \quad (19)$$

где ε — доля свободного объема слоя⁵.

Для самого простого варианта — расходования одного ключевого компонента в единственной протекающей реакции, описываемой уравнением скорости первого порядка $w_j = k_j c_i^K$ — уравнение (18) может быть приведено к виду

$$\beta_i S_{y\partial} (c_i^K - c_i) = -k_j c_i^K. \quad (20)$$

Отсюда можно выразить значение концентрации реагента на внешней поверхности катализатора

$$c_i^K = \frac{\beta_i S_{y\partial}}{k_j + \beta_i S_{y\partial}} c_i. \quad (21)$$

Соответственно, наблюдаемая скорость реакции с учетом внешнедиффузионного торможения w_j^* может быть описана уравнением первого порядка по концентрации реагента в газовой фазе

$$w_j^* = \frac{k_j \beta_i S_{y\partial}}{k_j + \beta_i S_{y\partial}} c_i = k_j^* c_i, \quad (22)$$

где $k_j^* = \frac{k_j \beta_i S_{y\partial}}{k_j + \beta_i S_{y\partial}}$ — наблюдаемая константа скорости реакции.

Нетрудно увидеть, что при небольших скоростях реакции и эффективном массообмене ($k \ll \beta S_{y\partial}$) значение k^* стремится к k , т. е. общая скорость процесса определяется исключительно истинной кинетикой реакции (*кинетическая область* протекания реакции). Напротив, при высоких скоростях реакции и существенных внешнедиффузионных торможениях ($k \gg \beta S_{y\partial}$) значение k^* стремится к $\beta S_{y\partial}$. В этом случае наблюдаемая скорость реакции целиком определяется скоростью внешнего массообмена (*внешнедиффузионная область* протекания реакции).

⁵ Общий объем пустот между гранулами в слое в единице объема слоя. Для слоев однородных частиц сферической или цилиндрической формы $\varepsilon \approx 0,4$.

Значение коэффициента массообмена определяется геометрическими характеристиками слоя катализатора и режимами течения реакционной смеси. Для расчета коэффициентов массообмена используют эмпирические критериальные зависимости, основанные на теории гидродинамического подобия.

$$\beta = \frac{ShD}{d_{э\kappa\beta}}, \quad (23)$$

где Sh — критерий Шервуда, D — коэффициент диффузии реагента в реакционной среде ($\text{м}^2/\text{сек}$), $d_{э\kappa\beta}$ — эквивалентный гидравлический диаметр проходов в слое катализатора (м).

Эквивалентный гидравлический диаметр проходов в слое катализатора может быть определен по формуле

$$d_{э\kappa\beta} = \frac{4\varepsilon}{S_{\text{уд}}}. \quad (24)$$

Критерий Шервуда представляет собой безразмерный комплекс и имеет физический смысл безразмерного коэффициента массообмена. Его значения определяют экспериментальным образом в зависимости от геометрических и гидродинамических свойств моделируемой системы. При этом для аппроксимации экспериментальных данных обычно используют типовое критериальное уравнение

$$Sh = A Re^n Sc^{1/3}, \quad (25)$$

где Re — критерий Рейнольдса, Sc — критерий Шмидта, A и n — эмпирические коэффициенты.

Критерий Рейнольдса — мера отношения динамического напора потока (сил инерции, действующих в потоке) к силам вязкого трения. Физически он имеет смысл безразмерной скорости потока либо безразмерного геометрического размера. Он рассчитывается по формуле

$$Re = \frac{ud_{э\kappa\beta}\rho}{\mu}, \quad (26)$$

где u — реальная скорость потока ($\text{м}/\text{сек}$), ρ — плотность потока ($\text{кг}/\text{м}^3$), μ — динамическая вязкость потока ($\text{Па}\cdot\text{сек}$).

Критерий Шмидта — численная мера отношения вязкости и массы вещества, он вычисляется по формуле

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D}. \quad (27)$$

Анализируя уравнения (23)–(27), можно заключить, что интенсивность внешнего массообмена возрастает с уменьшением размера гранул катализатора (которое приводит к уменьшению эквивалентного диаметра проходов в слое и росту удельной поверхности), а также с ростом скорости потока. Последнее связано с турбулизацией потока при высоких скоростях.

Кроме того, коэффициент массообмена возрастает с ростом коэффициента диффузии и снижением вязкости потока. Последние два фактора обуславливают рост коэффициента массообмена с повышением температуры. Следует, однако, отметить, что этот рост относительно невелик — наблюдаемая энергия активации во внешнедиффузионной области составляет около 6–8 кДж/моль, что существенно ниже энергий активации подавляющего большинства каталитических реакций. Этот фактор иногда используют как индикатор реализации внешнедиффузионного режима протекания реакций.

Эмпирические коэффициенты A и n в уравнении (25) для различных систем определяют из экспериментов. Эти коэффициенты различаются для разных типов слоев катализатора и разных гидродинамических режимов течения потоков (ламинарных, переходных и турбулентных). Типичные значения A и n для различных типов каталитических слоев приведены в табл. 2.

Таблица 2

**Типичные значения A и n
для различных типов каталитических слоев**

Тип слоя	A	n	
Слой гранулированных катализаторов	$Re < 2$, ламинарное течение $2 < Re < 30$, переходный режим $Re > 30$, турбулентный режим	0,515 0,725 0,395	0,85 0,47 0,64
Катализатор на вспененном носителе		1,18	0,43
Каталитический блок из проволочной сетки		0,78	0,45
Каталитический картридж со стекловолокнистым катализатором		0,07	0,93

2.3. Процессы массопереноса в гранулах катализатора

Весьма интересны и нетривиальны с точки зрения моделирования каталитических реакций процессы внутренней диффузии, т. е. массопереноса внутри гранул катализатора.

Если в кинетических экспериментах подвод реагентов и отвод продуктов реакции от поверхности катализатора практически ничем не затрудняется, то в реальном каталитическом зерне промышленного размера при высоких скоростях реакции может возникать торможение реакции за счет затруднения диффузии реагентов в порах катализатора. По мере увеличения размера гранулы затрудняется диффузия реагентов к центральной части

зерна, за счет чего наблюдается общее снижение скорости химического превращения.

Диффузионный процесс в пористой грануле описывается дифференциальными уравнениями:

$$\varepsilon_p \frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i^{\text{эфф}} \left(\frac{\partial^2 c_i}{\partial r^2} + \frac{m}{r} \frac{\partial c_i}{\partial r} \right) - \sum_j v_{ij} w_j, \quad (28)$$

где ε_p — порозность (доля свободного объема) гранулы катализатора, $D_i^{\text{эфф}}$ — эффективный коэффициент диффузии в порах катализатора, r — пространственная координата в сферических координатах, m — фактор формы (0 — для бесконечной плоской пластины толщиной r , 1 — для бесконечного цилиндра радиуса r , 2 — для сферы радиуса r).

Дополнительные условия для уравнения (28) определяются начальным состоянием гранулы катализатора:

$$t = 0 \Rightarrow c_i(r) = c_i^{\text{нач}}(r), \quad (29)$$

а также краевыми условиями на геометрических границах:

а) для центра гранулы катализатора (условия симметрии концентрационных профилей относительно центра):

$$r = 0 \Rightarrow \frac{\partial c_i}{\partial r} = 0; \quad (30)$$

б) для внешней поверхности гранулы:

$$r = R \Rightarrow c_i = c_i^p, \quad (31)$$

где R — полный размер (радиус) гранулы катализатора, c^p — концентрация реагента на поверхности гранулы.

В уравнении (28) принципиально то, что под c_i понимается не скалярная величина, а функция распределения концентрации i -го реагента по радиусу гранулы в различные моменты времени $c_i(r, t)$. То же самое можно сказать о кинетических выражениях скоростей реакций $w_j(r)$.

В случае если характерное время установления стационарного состояния катализатора существенно превышает характерное время установления концентраций в порах катализатора (доли секунды), то можно опустить из рассмотрения в уравнении (28) производные концентраций по времени, упростив эти уравнения до вида

$$D_i^{\text{эфф}} \left(\frac{\partial^2 c_i}{\partial r^2} + \frac{m}{r} \frac{\partial c_i}{\partial r} \right) = \sum_j v_{ij} w_j \quad (32)$$

и опустив начальное условие (29).

Получив из решения уравнения (32) профили скоростей реакций $w_j(r)$, можно рассчитать наблюдаемую скорость реакции с учетом внутридиффузионного торможения:

$$w_j^{набл} = \frac{1}{R^{m+1}} \int_0^R r^m w_j(r) dr, \quad (33)$$

которая в дальнейшем должна использоваться в уравнениях материального баланса.

Соотношение величин наблюдаемой скорости и скорости реакции, соответствующей составу смеси на поверхности гранулы (или, что то же самое, для реакции без влияния внутридиффузионных торможений), называют степенью использования активной поверхности гранулы η :

$$\eta = \frac{w_j^{набл}}{w_j(c^p)}. \quad (34)$$

В общем случае система (28)–(31) может быть решена только численно, однако возможно получить аналитические решения для относительно простых частных случаев.

Например, для изотермической сферической гранулы катализатора и единственной реакции первого порядка степень использования зерна может быть определена из выражения

$$\eta = \frac{3}{\phi} \left(\text{cth}\phi - \frac{1}{\phi} \right), \quad (35)$$

где, в свою очередь, ϕ — безразмерный критерий, называемый модулем Тиле, который может быть вычислен по формуле

$$\phi = \frac{R}{3} \sqrt{\frac{k}{D_{эфф}}}. \quad (36)$$

При больших значениях ϕ уравнение (35) трансформируется в уравнение $\eta \approx 3/\phi$ или с учетом уравнения (36)

$$\eta = \frac{1}{R} \sqrt{\frac{D_{эфф}}{k}}. \quad (37)$$

Соответственно, можно записать уравнение для наблюдаемой скорости реакции во внутридиффузионной области

$$w_j^{набл} = \eta kc = \frac{kc}{R} \sqrt{\frac{D_{эфф}}{k}} = c \sqrt{\frac{kD_{эфф}}{R^2}} = k^{**} c, \quad (38)$$

где $k^{**} = \sqrt{\frac{kD_{эфф}}{R^2}}$ — наблюдаемая константа скорости реакции с учетом внутридиффузионного торможения.

Такой подход можно с определенными погрешностями использовать и для гранул катализатора несферической формы за счет их приведения к псевдосферическим частицам с эквивалентным радиусом $R_{эkv} = 3V/S$, где V и S — объем и площадь внешней поверхности частицы соответственно.

Кроме того, упрощенный расчет можно выполнить и для реакций, кинетическое уравнение которых отличается от уравнения первого порядка, за счет использования эффективной константы скорости реакции псевдопервого порядка $k_{эфф} = W/c$. Следует, однако, понимать, что такая линейаризация кинетического уравнения далеко не всегда будет давать приемлемый по точности результат. Для сложных реакционных систем, включающих множество параллельно и последовательно протекающих реакций, такой упрощенный подход неприменим вообще — для них необходимо проводить полноценное решение системы уравнений (28)–(34).

Важным параметром модели процесса в грануле катализатора является эффективный коэффициент диффузии $D_{эфф}$, характеризующий интенсивность диффузии в порах катализатора. Принципиально важно то, что значение этого коэффициента может существенно отличаться (в меньшую сторону) от значения коэффициента молекулярной диффузии. Для оценки $D_{эфф}$ можно использовать уравнение

$$D_{эфф} = \frac{\Pi}{1/D + 1/D_K}, \quad (39)$$

где Π — коэффициент проницаемости гранулы, D и D_K — коэффициенты молекулярной и кнудсеновской диффузии соответственно. Учет кнудсеновской диффузии необходим для описания торможения диффузии в порах, диаметр которых меньше длины свободного пробега молекул реагента. Коэффициент Π отражает влияние извилистости и прочих геометрических характеристик пор, обуславливающих замедление диффузии. Для большинства существующих катализаторов можно рекомендовать использовать эмпирическое значение Π в диапазоне 0,1–0,2.

Анализируя модель внутренней диффузии в грануле катализатора, можно отметить, что внутридиффузионное торможение реакции усиливается с увеличением размера гранулы катализатора, а также ростом скорости реакции в кинетической области. Кроме того, оно зависит от эффективного коэффициента внутренней диффузии, определяемой, с одной стороны, температурой и давлением при осуществлении реакции, а с другой стороны — спецификой пористой структуры катализатора.

2.4. Энергетический (тепловой) баланс слоя катализатора

Вывод уравнения энергетического (теплого) баланса процесса может быть сделан аналогично процедуре вывода материальных балансов по компонентам. Баланс энтальпии элементарной ячейки определяется изменением энтальпий твердой фазы H_K и реакционного потока H_p , а также кондуктивным переносом тепла между ячейками (за счет теплопроводности)⁶:

$$\frac{\partial H_K}{\partial t} = - \frac{\partial(H_p u_x)}{\partial x} - \frac{\partial(H_p u_y)}{\partial y} - \frac{\partial(H_p u_z)}{\partial z} + \frac{\partial^2(\lambda_x T_K)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2(\lambda_y T_K)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2(\lambda_z T_K)}{\partial z^2}, \quad (40)$$

где T_K — температура катализатора, λ — коэффициенты теплопроводности слоя катализатора по пространственным направлениям.

Энтальпия катализатора складывается из энтальпии материала основы (носителя) катализатора H_K^0 , энтальпии компонентов реакционной смеси, находящихся в порах катализатора H_i^p , и энтальпии компонентов, сорбированных на поверхности катализатора H_K^θ :

$$H_K = (1 - \varepsilon)H_K^0 + (1 - \varepsilon)\varepsilon_p \sum_i c_i^K H_i^p + \sum_i a_i^{\max} \theta_i H_K^\theta. \quad (41)$$

С учетом (41), а также с использованием упрощающего предположения о том, что теплоемкости материала катализатора и компонентов реакционной системы линейно зависят от температуры, все упомянутые энтальпии могут быть представлены в виде $H_i = H_{0i} + C_{pi} T_K$ (где H_{0i} — энтальпия i -го вещества при стандартных условиях, C_{pi} — его теплоемкость), левая часть уравнения (40) может быть преобразована следующим образом:

⁶ Для простоты вывода из рассмотрения исключен малосущественный член, связанный с кондуктивным переносом тепла по реакционному потоку.

$$\begin{aligned} \frac{\partial H_K}{\partial t} = & (1 - \varepsilon)C_K \frac{\partial T_K}{\partial t} + (1 - \varepsilon)\varepsilon_p \left(\sum_i H_{0i}^p \frac{\partial c_i^K}{\partial t} + \sum_i C_{pi} c_i^K \frac{\partial T_K}{\partial t} \right) + \\ & + \sum_i a_i^{\max} H_{0i} \frac{\partial \theta_i}{\partial t} + \sum_i a_i^{\max} \theta_i C_{pi} \frac{\partial T_K}{\partial t} + \sum_i a_i^{\max} C_{pi} T_K \frac{\partial \theta_i}{\partial t} \end{aligned} \quad (42)$$

Принимая во внимание уравнение (14), а также опуская из рассмотрения (в упрощающем предположении о квазистационарности концентраций c_i^K относительно состава поверхности катализатора $\bar{\theta}$) производные $\partial c_i^K / \partial t$, уравнение (41) может быть преобразовано к виду

$$\begin{aligned} \frac{\partial H_K}{\partial t} = & \left((1 - \varepsilon)C_K + (1 - \varepsilon)\varepsilon_p \sum_i C_{pi} c_i^K + \sum_i a_i^{\max} \theta_i C_{pi} \right) \frac{\partial T_K}{\partial t} + \\ & + \sum_{ij} H_i v_{ij}^\theta w_j \end{aligned} \quad (43)$$

где v_{ij}^θ — стехиометрические коэффициенты для i -ых поверхностных веществ в j -ых реакционных стадиях.

Для упрощения записи обозначим множитель перед производной $\partial T_K / \partial t$ в левой части уравнения (43) как γ . Кроме того, здесь (по крайней мере для газообразной реакционной смеси при невысоких давлениях) можно опустить малосущественный член, связанный с энтальпией реакционной смеси в порах катализатора, поскольку он по величине пренебрежимо мал по сравнению с другими членами этого множителя.

В этом случае множитель γ может быть представлен как функция от массива поверхностных концентраций θ_i , а уравнение (43) может быть приведено к виду

$$\frac{\partial H_K}{\partial t} = \gamma(\bar{\theta}) \frac{\partial T_K}{\partial t} + \sum_{ij} h_i v_{ij}^\theta w_j. \quad (44)$$

Энтальпия реакционной смеси в общем случае может быть выражена следующим образом:

$$H_p = H_p^0 + C_p T = \sum_i c_i (H_{pi}^0 + C_{pi} T). \quad (45)$$

Дифференцируя величину uH_p по пространственным координатам (для простоты рассмотрим одномерный случай — дифференцирование по ∂x), получаем

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x}(u_x H_p) &= \frac{\partial}{\partial x} \left(u_x \sum_i c_i (H_{pi}^o + C_{pi} T) \right) = H_p \frac{\partial u_x}{\partial x} + \\ &+ u_x \sum_i H_i \frac{\partial c_i}{\partial x} + u_x \sum_i c_i C_{pi} \frac{\partial T}{\partial x} \end{aligned} \quad (46)$$

Кроме того, учитывая, что $\sum_i c_i C_{pi} = C_p$, уравнение (46) может быть записано следующим образом:

$$\frac{\partial}{\partial x}(u_x H_p) = H_p \frac{\partial u_x}{\partial x} + u_x C_p \frac{\partial T}{\partial x} + \sum_{ij} H_i v_{ij} w_j \quad (47)$$

Последний член правой части этого выражения при вычитании из него последнего члена уравнения (43) дает возможность перейти к теплотам реакционных стадий (q_j) и замкнуть энергетический баланс по энтальпиям поверхностных и газовых реагентов:

$$\sum_{ij} H_i v_{ij} w_j - \sum_{ij} H_i v_{ij}^o w_j = - \sum_j w_j q_j \quad (48)$$

Суммируя преобразования (41)–(48), уравнение теплового баланса для твердой фазы системы (40) можно записать в виде

$$\begin{aligned} \gamma(\theta) \frac{\partial T_k}{\partial t} &= \frac{\partial^2 (\lambda_x T_K)}{\partial^2 x} + \frac{\partial^2 (\lambda_y T_K)}{\partial^2 y} + \frac{\partial^2 (\lambda_z T_K)}{\partial^2 z} - \\ &- H_p \frac{\partial u_x}{\partial x} - H_p \frac{\partial u_y}{\partial y} - H_p \frac{\partial u_z}{\partial z} - \\ &- u_x C_p \frac{\partial T}{\partial x} - u_y C_p \frac{\partial T}{\partial y} - u_z C_p \frac{\partial T}{\partial z} + \sum_j w_j q_j \end{aligned} \quad (49)$$

Для полного описания энергетического баланса уравнение (49) также должно быть дополнено уравнением теплового баланса реакционной среды,

характеризующего интенсивность теплообмена между твердой фазой (катализатором) и реакционной средой ⁷:

$$u_x C_P \frac{\partial T}{\partial x} + u_y C_P \frac{\partial T}{\partial y} + u_z C_P \frac{\partial T}{\partial z} = \alpha S_{ВД} (T_K - T). \quad (50)$$

Здесь необходимо обратить внимание на некоторую неточность, заложенную в выводе описанной системы уравнений, связанную с допущением постоянства теплоемкостей C_k и C_{pi} во всем рассматриваемом температурном диапазоне, что, вообще говоря, не соответствует действительности. Разумеется, учет зависимости теплоемкости от температуры желателен для повышения корректности моделирования. С другой стороны, такой учет приводит к весьма существенному и нежелательному усложнению модели. Как показал практический опыт моделирования, учесть этот эффект с минимальным усложнением модели и минимальной потерей ее корректности можно за счет введения так называемой опорной температуры. В рамках этого подхода значения теплоемкостей (а также всех прочих температурно-зависимых параметров модели — α , β , γ , λ , q_i) определяются при фиксированной (*опорной*) температуре, величина которой определяется типичной температурой протекания процесса, но далее считаются независимыми от температуры. В этом случае расчетные погрешности, возникающие вследствие упомянутой неточности, как правило, не превышают погрешностей, возникающих вследствие определения значений обменных параметров модели (α , β , λ) из известных эмпирических и полуэмпирических уравнений.

Модель (49)–(50), как и в случае материального баланса, в ситуации адиабатического слоя с равномерным распределением газа по сечению слоя может быть упрощена до геометрически одномерной:

$$\gamma(\theta) \frac{\partial T_k}{\partial t} = \frac{\partial^2 (\lambda T_k)}{\partial^2 x} - H_p \frac{\partial u}{\partial x} - u C_P \frac{\partial T}{\partial x} + \sum_j w_j q_j \quad (51)$$

$$u_x C_P \frac{\partial T}{\partial x} = \alpha S_{ВД} (T_K - T). \quad (52)$$

⁷ При условии отсутствия реакций и других процессов с ненулевым тепловым эффектом в самой реакционной среде.

При незначительном изменении объема реакционной смеси в результате протекающих превращений можно проигнорировать изменение параметров u и λ по длине слоя и обеспечить следующее упрощение системы:

$$\gamma(\bar{\theta}) \frac{\partial T_{\kappa}}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T_{\kappa}}{\partial x^2} - u C_p \frac{\partial T}{\partial x} + \sum_j w_j q_j \quad (53)$$

$$u C_p \frac{\partial T}{\partial x} = \alpha S_{y\partial} (T_{\kappa} - T). \quad (54)$$

Такая запись является наиболее употребительной при моделировании нестационарных процессов. Типичные граничные и начальные условия для этой системы (для адиабатического слоя) обычно записывают следующим образом:

$$\begin{aligned} t = 0 &\Rightarrow T_{\kappa}(x) = T_{\kappa}^{нач}(x) \\ x = 0 &\Rightarrow \begin{cases} T = T_{ex} \\ \lambda \frac{\partial T_{\kappa}}{\partial x} = 0 \end{cases} \\ x = X &\Rightarrow \lambda \frac{\partial T_{\kappa}}{\partial x} = 0 \end{aligned} \quad (55)$$

Следует отметить, что граничные условия для члена теплопроводности $\lambda \partial T_{\kappa} / \partial x = 0$ на обеих границах не имеют строгого обоснования и обычно принимаются достаточно интуитивно. В некоторых подходах их рекомендуется заменять на уравнения граничного конвективного или излучательного теплопереноса.

В случае малых тепловых эффектов превращений и, соответственно, малых температурных градиентов по длине слоя можно пренебречь теплопроводностью слоя катализатора и свести систему (53)–(55) к более простому виду модели процесса в режиме идеального вытеснения:

$$\gamma(\bar{\theta}) \frac{\partial T_{\kappa}}{\partial t} = -u C_p \frac{\partial T}{\partial x} + \sum_j w_j q_j \quad (56)$$

$$u C_p \frac{\partial T}{\partial x} = \alpha S_{y\partial} (T_{\kappa} - T) \quad (57)$$

с граничными условиями

$$\begin{aligned} t = 0 &\Rightarrow T_{\kappa}(x) = T_{\kappa}^{нач}(x) \\ x = 0 &\Rightarrow T = T_{ex} \end{aligned} \quad (58)$$

Кроме того, в этой ситуации иногда можно пренебречь разницей температур T_k и T и свести модель к однотемпературной (исключив уравнение теплообмена (57)):

$$\gamma(\bar{\theta}) \frac{\partial T}{\partial t} = -u C_p \frac{\partial T}{\partial x} + \sum_j w_j q_j \quad (59)$$

с граничными условиями

$$\begin{aligned} t = 0 &\Rightarrow T(x) = T^{нач}(x) \\ x = 0 &\Rightarrow T = T_{ex} \end{aligned} \quad (60)$$

И наконец, можно перейти к модели стационарного процесса, исключая производную температуры по времени:

$$u C_p \frac{\partial T}{\partial x} = \sum_j w_j q_j \quad (61)$$

с граничным условием

$$x = 0 \Rightarrow T = T_{ex} \quad (62)$$

соответствующей классической стационарной модели процесса в адиабатическом слое идеального вытеснения по теплу.

2.5. Процессы теплопереноса в слое катализатора

Аналогично процессам внешнего массообмена внешний теплообмен является существенной частью процессов, протекающих в слое катализатора. Теплообмен между реакционным потоком и катализатором описывается уравнением (54). Аналогом коэффициента массообмена в этом случае является коэффициент теплообмена α .

В соответствии с положениями теории подобия процессов тепло- и массообмена для расчета α можно использовать критериальное уравнение, аналогичное уравнению (25):

$$Nu = A Re^n Pr^{1/3}, \quad (63)$$

где Nu и Pr — критерии Нуссельта и Прандтля соответственно.

Критерий Нуссельта — один из основных критериев подобия тепловых процессов, характеризующий соотношение между интенсивностью теплообмена за счет конвекции и интенсивностью теплообмена за счет теплопроводности (в условиях неподвижной среды).

$$Nu = \frac{\alpha d_{\text{экс}}}{\lambda_p}, \quad (64)$$

где λ_p — коэффициент теплопроводности реакционного потока. По сути, Nu является безразмерным коэффициентом теплообмена и теплообменным аналогом критерия Шервуда.

Критерий Прандтля характеризует физико-химические свойства реакционного потока и является мерой подобия температурных и скоростных полей в потоке.

$$Pr = \frac{\mu C_p}{\lambda_p}. \quad (65)$$

Число Прандтля — физическая характеристика среды и зависит только от ее термодинамического состояния. У газов число Прандтля с изменением температуры практически не изменяется (для двухатомных газов 0,72, для трех- и многоатомных газов — от 0,75 до 1).

Весьма важно то, что из теории подобия процессов тепло- и массообмена следует возможность использования при расчетах коэффициента теплообмена α по уравнению (63) тех же значений эмпирических коэффициентов A и n , которые используются для расчета коэффициентов массообмена в уравнении (25).

В отличие от процессов массообмена в процессах теплообмена во многих случаях при моделировании надо учитывать не только конвективный перенос тепла внутри слоя (за счет теплообмена), но и кондуктивный перенос (за счет теплопроводности слоя катализатора). Такой перенос, в частности, учитывается в уравнении (53).

Существенным вопросом в этом плане является определение эффективного коэффициента теплопроводности слоя катализатора λ . В случае использования блочных катализаторов их эффективная теплопроводность может стремиться к теплопроводности материала, использованного при их изготовлении. В насыпных слоях катализатора, где площади контакта гранул ограничены, эффективная теплопроводность определяется не столько материалом гранул, сколько теплопроводностью реакционного потока λ_p и режимом его течения:

$$\lambda = \lambda_p + B \text{Re} Pr, \quad (66)$$

где B — эмпирический коэффициент.

2.6. Процессы теплопереноса в грануле катализатора

Отдельным вопросом является перенос тепла в грануле катализатора и ее температурная неоднородность. Здесь, по аналогии с процессом переноса массы (уравнение (28)), можно записать выражение

$$(1 - \varepsilon_p) \gamma \frac{\partial T_k}{\partial t} = \lambda_{\text{эфф}} \left(\frac{\partial^2 T_k}{\partial r^2} + \frac{m}{r} \frac{\partial T_k}{\partial r} \right) - \sum_j w_j q_j, \quad (67)$$

где $\lambda_{\text{эфф}}$ — эффективная теплопроводность гранулы катализатора.

Однако, как показали многочисленные модельные исследования, для многих моделируемых реакций и превращений (в том числе для реакций превращений с высокими значениями тепловых эффектов) температурная неоднородность гранулы незначительна и ею в большинстве случаев можно пренебречь без ущерба для точности расчетов.

2.7. Область применимости и модификации модели

В целом предложенная выше математическая модель пригодна для расчетов процессов в адиабатических реакторах с неподвижным слоем катализатора. Сюда относятся как слои гранулированного катализатора, так и слои блочных (монолитных) катализаторов, причем разница между ними заключается только в методах расчета коэффициентов обмена α , β и λ . Адиабатическое приближение реактора верно в случае, когда теплопотери в окружающую среду можно пренебречь, что на практике может быть верным подходом для реакторов с большим диаметром слоя.

В случае если теплопотери в окружающую среду являются существенными (что наблюдается на реакторах небольшого масштаба), то необходимо использовать неадиабатическое приближение. Более того, корректное моделирование неадиабатических реакторов должно учитывать неоднородность распределения температур по сечению слоя катализатора, что существенно усложняет процесс моделирования.

Предельным случаем неадиабатического реактора является реактор с интенсивным подводом / отводом тепла непосредственно в слой катализатора. На практике такой режим реализуется, например, в трубчатых реакторах. При моделировании трубчатых реакторов может существовать три уровня упрощений модели. Самым простым вариантом является приближение изотермического реактора, когда температура катализатора считается неизменной как по длине, так и по радиусу трубки, что, по сути, соответствует идеальному приближению реактора смешения по теплу. Более сложным является подход, допускающий изменение температуры по длине трубки. И, наконец, наиболее сложной является модель, учитывающая температурную неоднородность трубки как по длине, так и по радиусу. Такой

подход необходимо применять при моделировании реакций с высоким тепловым эффектом и существенной чувствительностью параметров реакции к температуре (например, для реакций селективного окисления).

Реакторы с движущимся и кипящим слоем катализатора могут быть аппроксимированы режимом идеального смешения по теплу и идеального вытеснения / смешения по массе. При этом в модель должно быть включено описание механических процессов движения гранул катализатора.

При расчете многофазных реакторов необходимо принимать во внимание протекание фазовых переходов (как в слое, так и внутри гранул катализатора), что представляет существенную сложность, так как порождает массу новых факторов: теплопроводность по реакционному потоку, гидродинамику движения реакционных фаз, усложненный теплообмен между фазами и многое другое.

3. ПРИМЕР ПОСТРОЕНИЯ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА

Для демонстрации построения модели каталитического процесса рассмотрим простейшую необратимую химическую реакцию $A \Rightarrow B$, протекающую по механизму



где $[]$ — свободный активный центр на поверхности катализатора, A , B , $[A]$, $[B]$ — вещества A и B в газовой реакционной среде и хемосорбированные на поверхности катализатора соответственно. При этом будем считать, что скорости реакций (68)–(70) описываются кинетическими выражениями $w_1 \div w_3$ и характеризуются тепловыми эффектами $q_1 \div q_3$ соответственно. Адсорбционная емкость по всем поверхностным соединениям одинакова и равна a . Значения стехиометрических коэффициентов ν в соответствии со схемой реакций для всех исходных реагентов стадий равны -1 и для всех продуктов стадий $+1$. Кроме того, предположим, что исходный реагент A присутствует в исходной смеси в небольшой концентрации, а процесс реализуется в адиабатическом реакторе с однородным распределением реакционной смеси по сечению реактора. Для простоты предположим, что внутридиффузионное торможение процессов отсутствует.

В этом случае для описания процесса оптимальной является квазистационарная (по температуре и концентрациям в газовой фазе относительно температуры катализатора и состава его поверхности) одномерная двухтемпературная модель идеального вытеснения по теплу и массе без учета диффузионного переноса массы, которая может быть записана следующим образом:

$$u \frac{\partial c_A}{\partial x} = -w_1 \quad (71)$$

$$u \frac{\partial c_B}{\partial x} = w_3 \quad (72)$$

$$a \frac{\partial \theta_{[A]}}{\partial t} = w_1 - w_2 \quad (73)$$

$$a \frac{\partial \theta_{[B]}}{\partial t} = w_2 - w_3 \quad (74)$$

$$a \frac{\partial \theta_{[]}}{\partial t} = -w_1 + w_3 \quad (75)$$

$$\beta_A S_{y\partial} (c_A^k - c_A) = -w_1 \quad (76)$$

$$\beta_B S_{y\partial} (c_B^k - c_B) = w_3 \quad (77)$$

$$\gamma(\bar{\theta}) \frac{\partial T_\kappa}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T_\kappa}{\partial x^2} - u C_p \frac{\partial T}{\partial x} + w_1 q_1 + w_2 q_2 + w_3 q_3 \quad (78)$$

$$u C_p \frac{\partial T}{\partial x} = \alpha S_{y\partial} (T_\kappa - T) \quad (79)$$

с граничными условиями

$$x = 0 \Rightarrow \begin{cases} c_A = c_A^{ex}; c_B = 0 \\ T = T_{ex} \end{cases} \quad (80)$$

$$t = 0 \Rightarrow \begin{cases} \theta_{[A]} = 0; \theta_{[B]} = 0; \theta_{[1]} = 1 \\ T_\kappa = T_\kappa^{нач} \end{cases} \quad (81)$$

Используя такую модель, можно адекватно описать нестационарные режимы, возникающие в описанном процессе, в частности при пуске исходной реакционной смеси в слой катализатора, поверхность которого в начальный момент свободна от хемосорбированных веществ. Меняя граничные условия, можно моделировать широкий спектр разнообразных нестационарных режимов.

Предельным (при $t \rightarrow \infty$) решением модели (71)–(81) является стационарный режим, в котором промежуточные стадии реакции могут быть опущены, а скорость реакции охарактеризована общей величиной w (и общим тепловыделением q). Нетрудно убедиться, что $w = w_1 = w_2 = w_3$, а $q = q_1 + q_2 + q_3$. В этом случае модель (71)–(81) можно свести к формулировке

$$u \frac{\partial c_A}{\partial x} = -w \quad (82)$$

$$u \frac{\partial c_B}{\partial x} = w \quad (83)$$

$$\beta_A S_{y\partial} (c_A^k - c_A) = -w \quad (84)$$

$$\beta_B S_{y\partial} (c_B^k - c_B) = w \quad (85)$$

$$u C_p \frac{\partial T}{\partial x} = \lambda \frac{\partial^2 T_\kappa}{\partial x^2} + wq \quad (86)$$

$$u C_p \frac{\partial T}{\partial x} = \alpha S_{y0} (T_\kappa - T) \quad (87)$$

с граничными условиями

$$x = 0 \Rightarrow \begin{cases} c_A = c_A^{ex}; c_B = 0 \\ T = T_{ex} \end{cases} . \quad (88)$$

4. ЧИСЛЕННЫЕ МЕТОДЫ РЕШЕНИЯ

В общем случае модель каталитического процесса не имеет аналитического решения. В первую очередь это связано со сложной («аррениусовской» — $e^{-E/RT}$) формой зависимости скорости реакций от температуры, что не позволяет аналитически интегрировать дифференциальные уравнения теплового баланса. В связи с этим для решения приходится применять численные методы.

Применяющиеся методы чрезвычайно разнообразны, что является следствием большого разнообразия самих моделей. В целом же можно сказать, что наиболее эффективными из них являются построенные на стратифицированной итерационной процедуре. Суть таких подходов вытекает из особенности наиболее распространенных квазистационарных моделей, состоящей в разделении переменных на инерционные (медленно изменяющиеся во времени) и неинерционные (быстро изменяющиеся и находящиеся в квазистационарном состоянии по отношению к инерционным). Например, в описанной модели (70)–(80) инерционными переменными являются температура катализатора T_k и поверхностные концентрации θ_i , а неинерционными — температура газа T , концентрации c_i и c_i^k , а также скорости стадий w_j .

В этом случае итерационная процедура на каждом шаге по времени состоит как минимум из двух вложенных уровней. На первом из них (внутреннем) происходит определение значений неинерционных переменных при заданных (известных из предыдущего итерационного шага) значениях инерционных переменных, после чего на втором (внешнем) уровне определяются новые значения инерционных переменных. В реальности вычислительная процедура может быть еще более сложной.

Например, при решении модели типа (70)–(80) предпочтительно использование трехуровневой процедуры, включающей:

а) внутренний уровень, на котором прямым или итерационным образом (в зависимости от сложности кинетических функций) определяются температура газа T , концентрации c_i и c_i^k , а также скорости стадий w_j при фиксированных значениях температуры катализатора T_k и поверхностных концентраций θ_i ;

б) средний уровень, на котором происходит определение значений поверхностных концентраций θ_i при фиксированных значениях T_k (на каждой итерации этого уровня происходит пересчет уровня *a*);

с) внешний уровень, на котором определяются новые величины T_k (на каждой итерации уровня *c* происходит пересчет уровней *a* и *b*).

Весьма важным техническим приемом при численном решении дифференциальных уравнений моделей всех уровней является использование ба-

лансных разностных схем. Общей сутью данного приема является преобразование дифференциальных уравнений в конечно-разностные схемы таким образом, чтобы значение искомой величины в k -ой точке f_k определялось не только как функция от значения этой величины в предыдущей итерационной точке f_{k-1} , но и как функция от самого текущего значения f_k .

Главная идея такого подхода — сохранение в разностных схемах балансов (прежде всего, баланса массы и баланса энергии), которые присущи дифференциальным уравнениям. Цель — чтобы при вычислениях по разностным уравнениям не могло появиться «численного» источника, или стока вещества, или тепловой энергии (из-за различных аппроксимаций одного и того же члена в разных уравнениях или на разных итерациях).

Сказанное может быть прояснено на следующем примере. Дифференциальное уравнение баланса по газовой концентрации

$$u \frac{\partial c}{\partial l} = w(c) \quad (89)$$

может быть преобразовано или в разностную схему

$$u \frac{c_k - c_{k-1}}{\Delta l} = w(c_{k-1}) \quad (90)$$

или же

$$u \frac{c_k - c_{k-1}}{\Delta l} = w(c_k). \quad (91)$$

Небалансная схема (90) дает простое и привлекательное на первый взгляд неитеративное решение

$$c_k = c_{k-1} + w(c_{k-1}) \frac{u}{\Delta l}, \quad (92)$$

однако для точного решения в этом случае шаг интегрирования Δl должен быть чрезвычайно малым, что существенно замедляет вычислительный процесс. В противном случае получаемое решение может существенно искажаться, в том числе до уровня полной потери физического смысла⁸.

Напротив, балансная схема (91) хоть и требует более сложной (при сложных видах функции $w(c)$ — итерационной) процедуры нахождения c_k , тем не менее обеспечивает существенно меньший уровень погрешности интегрирования, а получаемые значения переменных гарантированно находятся в физически осмысленных пределах даже при большом шаге интегрирования.

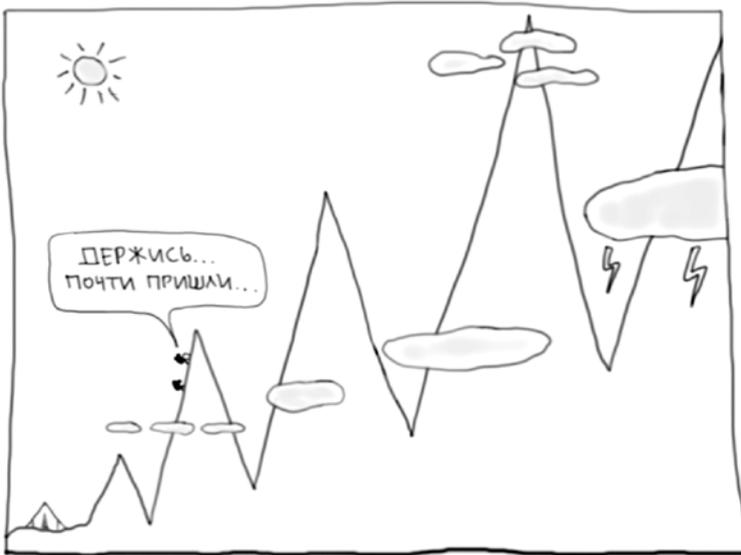
⁸ Например, когда расчетная концентрация c_k оказывается ниже нуля или выше 100 %.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Математическое моделирование каталитических реакторов является важной частью как научного направления, именуемого «теоретические основы химической технологии», так и практической отрасли инженерной химии.

Основы моделирования, которые представлены в данном материале, были сформулированы около 40–50 лет назад. С тех пор эти основы не претерпели кардинальных изменений. В то же время в этой сфере есть такие весьма активно развивающиеся направления, как построение детальных кинетических моделей для сложных реакционных систем или вычислительная гидродинамика реакторов. Эти направления базируются на современных научных достижениях в области механизмов каталитических реакций, а также на стремительном росте вычислительных мощностей.

В любом случае в области моделирования каталитических реакторов остается еще много творческих вершин, которые предстоит покорить будущим исследователям.



СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Аэров М. Э.* Аппараты со стационарным зернистым слоем. Гидравлические и тепловые основы работы / М. Э. Аэров, О. М. Тодес, Д. А. Наринский. Л : Химия, 1979.
2. *Бесков В. С.* Моделирование каталитических процессов и реакторов / В. С. Бесков, В. Флокк. М. : Химия, 1991. 56 с.
3. *Малиновская О. А.* Моделирование каталитических процессов на пористых зернах / О. А. Малиновская, В. С. Бесков, М. Г. Слинько. Новосибирск : Наука, 1975. 265 с.

Учебное издание

Загоруйко Андрей Николаевич

**ОСНОВЫ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ
КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ**

Учебно-методическое пособие

Корректор *Д. И. Ковалева*

Подписано в печать 21.10.2016.
Формат 60x84 1/16. Уч.-изд. л. 2,6. Усл.-печ. л. 2,4.
Заказ №

Издательско-полиграфический центр НГУ.
630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2.