

УДК 66:51-7

## Численное решение задач диффузионного и конвективного переноса в гетерогенных каталитических процессах с участием углеводов

С.М. Асадов, к.т.н., А.А. Ахундов, д.т.н., Д.Б. Тагиев, д.х.н.  
Институт катализа и неорганической химии

Электронный адрес: icic.lab6@yandex.ru

*На примере окислительного дегидрирования метилциклопентана в циклены изучены закономерности каталитических реакций дегидрирования циклических углеводородов. Установлены зависимости изменения парциальных давлений и радиальных температурных профилей по радиусу зерна оксидного катализатора от времени контакта путем численного анализа параметров реакции и сопоставления результатов анализа с теоретическими расчетами.*

*Проведено численное исследование задачи конвективно-диффузионного переноса в каталитической реакции с участием углеводов, где коэффициенты для расчета скорости и давления взяты из опыта на примере окислительного дегидрирования метилциклопентана в циклены. Реализован конечно-разностный метод для нелинейных дифференциальных уравнений конвективно-диффузионного переноса с переменными коэффициентами. Аппроксимации уравнения переноса по разностной схеме в рассматриваемой каталитической системе позволяют существенно сократить количество пространственных узлов, т.е. уменьшить число вычислительных операций.*

**Ключевые слова:** конвективно-диффузионный перенос, углеводороды, оксидный катализатор, температура и время контакта, конечно-разностный метод, дифференциальные уравнения.

### Введение

Сложный состав сырья и одновременное протекание разнотипных реакций в сложных углеводородсодержащих системах существенно осложняют исследования физико-химических и технологических основ этих процессов. Математическое моделирование каталитических процессов с учетом данных, полученных в лабораторных условиях при изучении кинетики и механизма превращения углеводов (УВ) и/или их смесей является эффективным способом изучения таких процессов. Для определения скоростей каталитических реакций необходимо выполнение теплового расчета реакторов, с учетом тепло- и массопереноса, в том числе и на зерне катализатора

[1–3]. Кроме того, задачи описания переноса при моделировании технологических и химических процессов, протекающих в сложных системах [4], возникают, например, при реакциях с участием УВ, которые сопровождаются большими перепадами давления и характеризуются конвективным и диффузионным переносами [5–8]. Уравнение конвекции-диффузии служит также математической моделью процесса массопереноса в УВ системах и может рассматриваться как уравнение для перераспределения концентрации компонентов при моделировании технологических характеристик веществ в гетерогенных системах. Особенностью таких процессов является гетерогенность их физико-механических

свойств, т.е. сильный разброс коэффициентов в несколько порядков. Подобные свойства УВ, приводят к возникновению градиентов давления, что усложняет решение задач переноса и может приводить к задачам с доминированием конвективного переноса.

В промышленности нефтехимического и органического синтеза одним из тоннажных процессов является дегидрирование. Путем дегидрирования, например, производят непредельные УВ, являющиеся мономерами для синтеза высокомолекулярных соединений. Химический процесс каталитического дегидрирования сопровождается отщеплением от органического соединения молекулы водорода. В процессе окислительного дегидрирования циклических углеводородов применяются и различные окисные катализаторы [6–8].

Нами исследована каталитическая активность оксидного катализатора в реакции окислительного дегидрирования метилциклопентана (МЦП) в циклены. Получение и очистка МЦП, растворителей, проведение реакции и методика кинетических исследований аналогичны [7]. Для проверки устойчивости катализатора в процессе реакции на каждом из приготовленных образцов оксидного катализатора проведены опыты, аналогичные описанным в работе [7]. Совпадение данных, полученных при катализе каждого образца, свидетельствовали об устойчивости катализатора во время реакции. В данной работе рассмотрена постановка и численное решение задачи переноса процессов, протекающих в УВ системах и конечно-элементарная аппроксимация уравнений переноса.

Рассмотрим вычислительные алгоритмы решения поставленной задачи, основанные на методе конечных элементов. Для аппроксимации системы уравнений относительно скорости и давления использовали смешанный метод конечных элементов [9].

Основной сложностью при численном решении связаны с выбором уравнения переноса [10, 11]. Методика вычислительных исследований аналогична проведенным в работах [12–16]. В рамках подхода конечно-элементарной аппроксимации сформулируем постановку задачи решения уравнения переноса на зерне катализатора процесса окислительного дегидрирования МЦП в циклены [7]. Рассмотрим уравнение конвективного тепло- и массопереноса в виде

$$\frac{\partial p_{i,r}}{\partial \tau} = D_i \left( \frac{\partial^2 p_{i,r}}{\partial r^2} + \frac{\alpha}{r} \frac{\partial p_{i,r}}{\partial r} \right) + w_i(p_i, T), \quad (1)$$

$$C_p \rho \frac{\partial T_r}{\partial \tau} = \lambda^* \left( \frac{\partial^2 T_r}{\partial r^2} + \frac{\alpha}{r} \frac{\partial T_r}{\partial r} \right) + \sum_{j=1}^n h_j r_j(p_i, T), \quad (2)$$

где  $p_i$  – парциальное давление  $i$ -го компонента, Па;  $\tau$  – время контакта, с;  $D_i$  – коэффициент диффузии  $i$ -го компонента в зерне, м<sup>2</sup>/с;  $r$  – радиус зерна катализатора, м;  $\alpha$  – коэффициент теплопереноса;  $T$  – температура, К;  $w_i$  – результирующая скорость изменения концентрации  $i$ -го компонента реакции по  $j$ -тому маршруту, моль/(м<sup>3</sup>·с);  $C_p$  – удельная теплоемкость, Дж/(моль·К);  $\rho$  – плотность смеси, кг/моль;  $\lambda^*$  – эффективный коэффициент теплопроводности на зерне катализатора, Вт/(м·К);  $h_j$  – тепловой эффект реакции по  $j$ -тому маршруту, Дж/моль;  $i = \overline{1, m}$  – количество ключевых компонентов и участников реакции дегидрирования УВ по  $j = \overline{1, n}$   $j$ -тому маршруту, соответственно.

Когда имеет место конвективный тепло- и массоперенос на границе зерна уравнение (1, 2) дополним начальными условиями:

$$\tau = 0; p_i(0, r) = p_{i,0}(r); T(0, r) = T_0(r) \\ \tau > 0; \partial p_i / \partial r = p_{i,0}(r) = \partial T / \partial r = 0 \quad (3)$$

и граничными условиями

$$r = R; D_i \frac{\partial p_i}{\partial r} = -\beta_i; p_{i,k-1} = p_{i,k}, \\ D_i \frac{\partial T}{\partial r} = -\frac{\alpha^* F^* (T_k - T_x)}{\lambda^*}, \quad (4)$$

где  $R$  – радиальный профиль;  $\beta_i$  – коэффициент массопереноса  $i$ -го компонента, м/с;  $D_i^*$  – эффективный коэффициент диффузии  $i$ -го компонента;  $F^*$  – эффективная поверхность рассматриваемого объема за единицу времени;  $F$  – удельная поверхность теплосъема, м<sup>2</sup>/г.

Решение модели (1, 2) проводилось в области  $[0 \leq r \leq R; 0 \leq \tau \leq \tau_k]$ , где для ключевых компонентов  $i = \overline{1, m}$  на  $k$ -том шаге итерации  $[\Delta r = \overline{1, k}]$ , где  $k = R/\Delta r$ , а  $\Delta r$  – шаг итерации по радиусу зерна катализатора. На рассматриваемом шаге итерации скорость реакции имеет вид:  $r_{i,r} = k_{i,0} \exp(-C_i/RT_r)$ .

Решение системы дифференциальных уравнений в частных производных проведено разностным способом с применением численного метода Рунге–Кутты [17–19] с постоянным шагом интегрирования по радиусу зерна катализатора.

Алгоритм решения дифференциального уравнения параболического типа представлен в виде разностного оператора и с учетом аппроксимации производных (1, 2) имеет следующий вид:

$$\frac{\partial p_{i,r}}{\partial \tau} = D_i \left[ \frac{p_{i,r+1} - 2p_{i,r} + p_{i,r-1}}{\Delta r^2} + \frac{1}{\Delta r} \frac{p_{i,r+1} - p_{i,r-1}}{2\Delta r} \right] + w_{i,r}(p_{i,r}, T_r), \quad (5)$$

$$\frac{\partial T_r}{\partial \tau} = \frac{\lambda^*}{C_p \rho} \left[ \frac{T_{r+1} - 2T_r + T_{r-1}}{\Delta r^2} + \frac{1}{\Delta r} \frac{T_{r+1} - T_{r-1}}{2\Delta r} \right] + \sum_{j=1}^n h_j r_{j,r}(p_{i,r}, T_r), \quad (6)$$

при следующих начальных и граничных условиях

$$\begin{aligned} \tau = 0; p_{i,r}(\tau) &= p_{i,0}(\tau); T_k(\tau, r) = T_0(r); \\ i &= \overline{1, m}; r = \overline{0, k}; \\ \tau > 0; \frac{\partial p_{i,k}}{\partial \tau} &= \frac{\partial T_k}{\partial \tau} = 0; \\ r = 0; D_i^* &= \lambda^* = 0; \\ r = R; \frac{\partial p_{i,k}}{\partial r} &= \frac{\beta_i (p_{i,m-1} - p_{i,m})}{D_i^*}; \\ \frac{\partial T_k}{\partial \tau} &= \frac{\alpha^* F^* (T_k - T_x)}{\lambda^*}. \end{aligned} \quad (7)$$

При этом предполагалось, что в ядре зерна катализатора ( $r = 0$ ) имеет место кинетическая область, не осложненная диффузией ( $D_i^* = \lambda^* = 0$ ) и для ключевых компонентов имеет вид

$$\frac{\partial p_{i,0}}{\partial \tau} = w_{i,0}(p_{i,0}, T_0), \quad (8)$$

k \ i	0	1	2	3	4	5	6	7	8
1	$p_{1,0} = 1$	$p_{1,1} = 6$	$p_{1,2} = 11$	$p_{1,3} = 16$	$p_{1,4} = 21$	$p_{1,5} = 26$	$p_{1,6} = 31$	$p_{1,7} = 36$	$p_{1,8} = 41$
2	$p_{2,0} = 2$	$p_{2,1} = 7$	$p_{2,2} = 12$	$p_{2,3} = 17$	$p_{2,4} = 22$	$p_{2,5} = 27$	$p_{2,6} = 32$	$p_{2,7} = 37$	$p_{2,8} = 42$
3	$p_{3,0} = 3$	$p_{3,1} = 8$	$p_{3,2} = 13$	$p_{3,3} = 18$	$p_{3,4} = 23$	$p_{3,5} = 28$	$p_{3,6} = 33$	$p_{3,7} = 38$	$p_{3,8} = 43$
4	$p_{4,0} = 4$	$p_{4,1} = 9$	$p_{4,2} = 14$	$p_{4,3} = 19$	$p_{4,4} = 24$	$p_{4,5} = 29$	$p_{4,6} = 34$	$p_{4,7} = 39$	$p_{4,8} = 44$
5	$T_0 = 5$	$T_1 = 10$	$T_2 = 15$	$T_3 = 20$	$T_4 = 25$	$T_5 = 30$	$T_6 = 35$	$T_7 = 40$	$T_8 = 45$

$$\frac{\partial T_0}{\partial \tau} = \frac{\lambda^* F^*}{C_p \rho} \sum_{j=1}^n h_j r_{j,0}(p_{i,0}, T_0). \quad (9)$$

Скорость реакции  $r_{j,k}$  по рассматриваемому маршруту для ключевых компонентов  $p_{i,k}$  и температуры для исследованных нами многокомпонентных УВ систем определяли в соответствии с алгоритмом, где  $i, k$  номер ключевого компонента ( $i = \overline{1, m}$ ), температуры ( $m + 1$ ) и соответствующий ему номер интервала разбиения. Например, с учетом данных каталитического процесса окислительного дегидрирования МЦП в циклены, радиус зерна оксидного катализатора разобьем на  $k = 7$  равных частей с  $\Delta r$  шагом. Тогда для принятой сетки разбиения при числе разбиений  $k = 7$  и числе дифференциальных уравнений  $i = 1..4$  (число ключевых компонент) сетка разбиений имеет вид, приведенный в таблице.

Тогда для принятой сетки разбиения, в соответствии с таблицей,  $m_{i+1,k}$  примут вид:  
 $m_{1,k} [1, 6, 11, 16, 21, 26, 31, 36 \parallel 41],$   
 $m_{2,k} [2, 7, 12, 17, 22, 27, 32, 37 \parallel 42],$   
 $m_{3,k} [3, 8, 13, 18, 23, 28, 33, 38 \parallel 43],$   
 $m_{4,k} [4, 9, 14, 19, 24, 29, 34, 39 \parallel 44],$   
 $m_{T,k} [5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 \parallel 45],$

где  $m_{i,k} [41, 42, 43, 44, 45]$  ( $k = 9$ ) – ключевые компоненты и температура в пограничном слое катализатора, определяющиеся из граничных условий.

Граничные условия в общем случае имеют следующий вид:

$$\frac{\partial p_{i,k+1}}{\partial \tau} = D_i^* F \frac{\partial p_{i,k+1}}{\partial r} + \alpha_i F (p_{i,k} - p_{i,m}), \quad (10)$$

$$\frac{\partial T_k}{\partial \tau} = \lambda^* F \frac{\partial T_{k+1}}{\partial r} + \lambda^* F (T_k - T_x). \quad (11)$$

Система уравнений второго порядка параболического типа (1, 2) при начальных условиях (7, 8) и граничных условиях (9, 10) реализована при помощи явной разностной схемы с использованием данных каталитического процесса окислительного дегидрирования

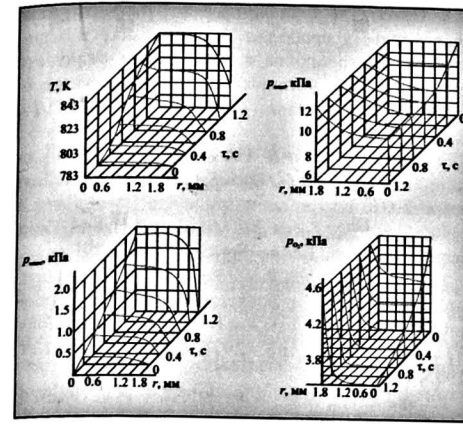


Рис. 1. Изменение парциальных и температурных профилей с учетом конвективного и диффузионного теплопереноса по радиусу зерна оксидного катализатора и времени контакта компонентов процесса окислительного дегидрирования метилциклопентана (ОД МЦП) в циклены

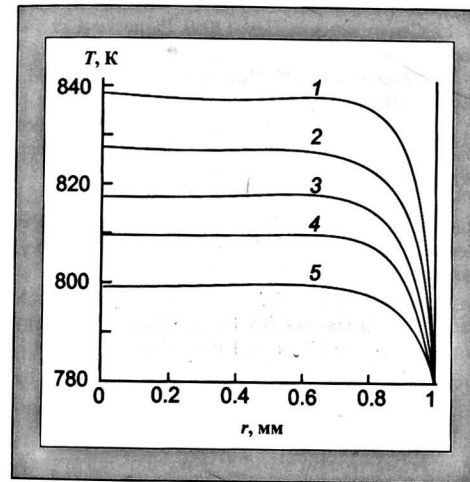


Рис. 2. Изменение парциальных давлений (концентрация) (кривые 1 и 3) и тепловых профилей (кривые 2 и 4) по радиусу зерна оксидного катализатора при времени контакта  $t = 12$  с и  $p_{O_2} = 4.6$  кПа процесса ОД МЦП в циклены

МЦП в циклены с учетом конвективного и диффузионного переноса тепла и вещества в стационарном слое оксидного катализатора.

На рис. 1–3 приведены результаты на конечный момент времени при использовании аппроксимации уравнения переноса в процессе окислительного дегидрирования МЦП в циклены с учетом опытных данных. Представленные численные результаты иллюстрируют эффективную применимость конечно-

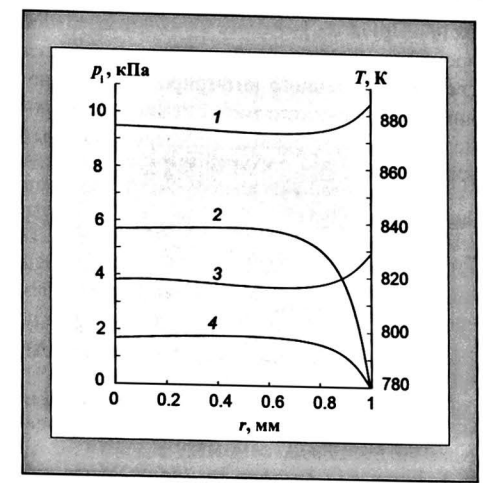


Рис. 3. Радиальные температурные профили по радиусу зерна оксидного катализатора для различных времени контакта ( $t = 0.4, 2 - 0.6, 3 - 0.8, 4 - 1.0, 5 - 1.2$  с) при  $p_{O_2} = 4.6$  кПа процесса ОД МЦП в циклены

разностного способа аппроксимации для решения задач конвективно-диффузионного переноса (гиперболическое уравнение первого порядка) в многокомпонентных УВ системах.

### Заключение

Проведено численное исследование задачи конвективно-диффузионного переноса в каталитической реакции с участием углеводородов, где коэффициенты для расчета скорости и давления взяты из опыта на примере окислительного дегидрирования МЦП в циклены. Реализован конечно-разностный метод для нелинейных дифференциальных уравнений конвективно-диффузионного переноса с переменными коэффициентами.

Получены зависимости между парциальными давлениями (концентрациями) зависимых и ключевых компонентов от радиуса зерна оксидного катализатора, а также между температурой и временем контакта компонентов процесса окислительного дегидрирования метилциклопентана в циклены. На основе модифицированного уравнения переноса предложена и реализована разностная схема.

Аппроксимации уравнения переноса по разностной схеме в рассматриваемой каталитической системе позволяют существенно сократить число пространственных узлов, т.е. уменьшить количество вычислительных опе-

раций. При этом уменьшается вычислительное время и объем исходной информации за счет сведения численного интегрирования уравнений параболического типа к стандартной процедуре интегрирования дифференциальных уравнений.

*Работа выполнена при поддержке Научного фонда SOCAR (проект № 12LR – AMEA).*

#### Список литературы

1. Brenn G. Analytical Solutions for Transport Processes. Fluid Mechanics, Heat and Mass Transfer. Springer-Verlag. Berlin. Heidelberg, 2017, 306 p.
2. Jakobsen H.A. Chemical Reactor Modeling Multiphase Reactive Flows. Springer International Publishing Switzerland, 2014, 1589 p.
3. Зыскин А.Г., Христиансен Л. и др. Метод расчета процессов на зерне катализатора для сложных гетерогенных каталитических реакций // Теоретические основы химической технологии, 2002, т. 36, № 5, с. 506-510.
4. Hundsdorfer W., Verwer J. Numerical Solution of Time-Dependent Advection-Diffusion Reaction Equations. Springer-Verlag. Berlin. Heidelberg. GmbH, 2003, 478 p.
5. Shevchuk I.V. Modelling of Convective Heat and Mass Transfer in Rotating Flows. Springer International Publishing Switzerland, 2016, 253 p.
6. Асадов С.М. О математическом моделировании одного каталитического процесса: сб. "Грани науки 2015" / под ред. А.В. Герасимова. – Казань: Изд-во КФУ, 2015, с. 246-247.
7. Ахундов А.А., Асадов С.М. Разработка оптимальной модели окислительного дегидрирования углеводородов с учетом диффузионных процессов на примере дегидрирования метилциклопентана в циклены // Азербайджанское нефтяное хозяйство, 2014, № 1, с. 51-55.
8. Асадов С.М. Технологические и математические закономерности процессов окислительного дегидрирования углеводородов в присутствии оксидного катализатора: сб. Физикохимия и технология неорганических материалов. – М.: ИМЕТ РАН, 2014, с. 358-359.
9. Brenner S., Scott R. The Mathematical Theory of Finite Element Methods. Springer. Science & Business Media, 2007, 400 p.
10. Brezzi F., Fortin M. Mixed and Hybrid Finite Element Methods. Berlin: Springer, 1991, 350 p.
11. Vabishchevich P.N., Vasileva M.V. Explicit-implicit schemes for convection-diffusion reaction problems // Numerical Analysis and Applications, 2012, v. 5, № 4, pp. 297-306. doi: 10.1134/S1995423912040027.
12. Afanaseva N.M., Vabishchevich P.N., Vasileva M.V. Unconditionally stable schemes for convection-diffusion problems // Russian Mathematics, 2013, v. 57, № 3, pp. 1-11. doi:10.3103/S1066369X13030018.
13. Donea J., Huerta A. Finite Element Methods for Flow Problems. Chichester: John Wiley & Sons Ltd., 2003, 362 p.
14. Самарский А.А. Теория разностных схем. – М.: Наука, 2004, 656 с.
15. Самарский А.А., Попов Ю.П. Разностные схемы газовой динамики. – М.: Наука, 2003, 352 с.
16. Калиткин М.И. Численные методы. – М.: Наука, 2005, 412 с.
17. Recent Advances in Computational and Applied Mathematics. Editor T.E. Simos. Springer Dordrecht. Heidelberg. London. New York, 2011, 314 p.
18. Hairer E., Lubich C., Roche M. The Numerical Solution of Differential-Algebraic Systems by Runge-Kutta Methods. Springer-Verlag. Berlin. Heidelberg, 1989, 152 p.
19. Cockburn B., Shu C.W. Runge-Kutta discontinuous Galerkin methods for convection-dominated problems // Journal of Scientific Computing, 2001, v. 16, № 3, pp. 173-261.

## Karbohidrogenlərin iştirakı ilə heterogen katalitik proseslərdə diffuziya və konvektiv daşınma məsələlərinin ədədi həlli

S.M. Əsədov, Ə.Ə. Axundov, D.B. Tağiyev

Karbohidrogenlərin iştirakı ilə katalitik reaksiyada konvektiv-diffuziya daşınması məsələlərinin ədədi həllini aparmaq üçün təcrübədə sürət və təzyiğin hesablanması istifadə olunmuş əmsallar götürülmüşdür. Konvektiv-diffuziya daşınması zamanı dəyişən əmsallı qeyri-xətti diferensial tənliklərin həlli üçün məhdud-fərqlər üsulu həyata keçirilmişdir. Metilsiklopentanın tsiklenlərə oksidləşdirilib dehidrogenləşməsi katalitik prosesi misalında sistemdəki asılı və əsas komponentlərin parsial təzyiqləri (qatlıqları) və oksid katalizatorun dənələrinin radiusu, həm də temperatur və komponentlərin təmas müddəti arasındakı asılılıqlar qurulmuşdur.

Baxılan katalitik sistemdə daşınma tənliyinin fərq sxemi ilə aproksimasiyası modelin "məkan qovşaqlarının" sayını, yəni hesablama əməliyyatlarının sayını azaldır. Daşınma məsələsinin həllində parabolik tipli rəqəmsal inteqral tənliklərin, diferensial tənliklər kimi inteqrallanması üçün standart prosedura salınması sayəsində hesablama vaxtı və ilkin məlumatların miqdarı azalır.

**Açar sözlər:** konvektiv-diffuziya daşınması, karbohidrogenlər, oksid katalizatoru, temperatur və təmas vaxtı, sonlu-fərq üsulu, diferensial tənliklər.

## Numerical solution of diffusive and convective transportation issues in heterogeneous catalytic processes involving hydrocarbons

S.M. Asadov, A.A. Akhundov, D.B. Taghiyev

The regularities of catalytic reactions of cyclic hydrocarbons dehydration have been studied in the context of oxidizing dehydration of methylcyclopentane into cyclens. Changing relations of partial pressures and radial temperature profiles by the grain radius of oxide catalyst from time contact have been specified via the numerical analysis of reaction parameters and comparison of analysis results with theoretical calculations.

The numerical study of convective-diffusive transportation issue in catalytic reaction involving hydrocarbons, where coefficients for rate and pressure calculation were obtained from experience in the context of oxidized dehydration of methylcyclopentane into the cyclens has been carried out. Final-incremental method for non-linear differential equations of convective-diffusive transportation issue with variable coefficients has been implemented. The approximation of transportation equation through differential scheme in considered catalytic system enables reducing significantly the number of spatial nodes, i.e. to decrease the amount of calculation operations.

**Keywords:** convective-diffusive transportation, hydrocarbons, oxide catalyst, temperature and time of contact, final-incremental method, differential equations.