ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 6, № 4 (2005) С. 604-611

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 6, № 4 (2005) P. 604-611

УДК 544.146.5

ISSN 1729-4428

В.Я. Михайловський, Л.Т. Струтинська, О.В. Чайковська

Математична модель гетерогенного процесу окиснення вуглеводнів C_3, C_4 на оксидних каталізаторах

Інститут термоелектрики НАН України та Міністерства освіти і науки України, Головпошта. а/с 86, 58002 м. Чернівці, Україна, тел.(03722) 44422 E-mail: anatychuk@ite.cv.ua

Досліджена математична модель гетерогенного процесу окиснення вуглеводнів в умовах зустрічного надходження реагентів на каталізатор. Наведені вирази для визначення розподілу концентрацій реагентів, температури і швидкості реакції в шарі каталізатора різної структури. Показана можливість використання математичного моделювання для визначення оптимальних умов проведення процесу каталітичного окиснення вуглеводнів.

Ключові слова: математична модель, гетерогенне окиснення, каталізатор, вуглеводень.

Стаття поступила до редакції 15.08.2005; прийнята до друку 15.11.2005.

Вступ

Сучасний стан теорії каталізу і обмеженість можливостей експериментальних досліджень складу поверхні каталізатора в ході реакції є причиною того, що кінетичні моделі процесів частіше будуються лише на основі експериментально отриманих швидкостей реакції [1, 2]. Фізичне трактування отриманих результатів немає абсолютної достовірності і тому можна говорити лише про більшу або меншу вірогідність того чи іншого механізму каталітичного процесу.

Моделювання каталітичних процесів в реакторах з нестаціонарними умовами є складною задачею [3], оскільки під впливом реакційного середовища каталізатори можуть в широких межах змінювати свій склад, структуру і каталітичні властивості [3, 4]. Тому для таких випадків найбільш раціональним представляється ієрархічний підхід, тобто дослідження складного процесу по частинах, що надалі дає можливість переходити до моделі більш високого рівня, включаючи до неї як складову частину вузьку модель більш низького рівня [1, 5].

Етапи побудови математичної моделі включають [5]: складання кінетичних рівнянь; вибір типу основного реактора; складання математичного опису процесу; вивчення процесів тепло- і масообміну і складання їх математичних описів; побудова моделі в цілому, що полягає в об'єднанні описів всіх досліджених елементарних процесів, встановлення зв'язків між параметрами. Основною метою побудови моделі гетерогенного каталітичного процесу є можливість отримати залежності швидкості хімічного перетворення від параметрів реакції – температури, концентрації реагентів тощо [6].

Аналіз літератури показав, що більшість відомих математичних моделей побудовані для систем із сумісною подачею реагентів в реакторах ідеального змішування або ідеального витіснення. Моделі описують закономірності масо- і теплообмінних процесів, які супроводжують гетерогенне окислення вуглеводнів на стаціонарних шарах каталізатора, а також в нестаціонарних умовах [1, 3, 7]. Так, в роботі [1] наводиться двохфазна модель процесу в адіабатичному шарі каталізатора для сумісної подачі реагентів; нестаціонарний процес окислення описується моделлю ідеального перемішування по теплу [7]; стаціонарні режими задовільно описуються моделлю ідеального витіснення. Автори роботи [3] порівнюють результати, отримані з використанням стаціонарної і нестаціонарної кінетичних моделей для виявлення впливу динамічних властивостей каталітичної поверхні на циклічні високотемпературні режими при періодичній зміні напрямку подачі реакційної суміші. Відомі теоретичні роботи, присвячені дослідженню процесу поширення реакційної зони по нерухомому шару каталізатора [8, 9].

Відома модель [10], побудована для реактора із зустрічним надходженням реагентів, в якій параметри процесу отримані шляхом моделювання температурних і концентраційних полів в об'ємі каталізатора. Однак у моделі не врахована температурна залежність коефіцієнту дифузії, розподіл концентрації кисню в шарі каталізатора під час перебігу реакції окиснення вуглеводнів.

Слід зазначити, що каталітичні системи із

зустрічним надходженням реагентів описані в літературі тільки з точки зору їх практичного використання – як дифузійні джерела тепла. Практично відсутні дослідження особливостей тепло- і масообмінних процесів, кінетичних закономірностей в таких системах з використанням методів математичного моделювання. Разом з тим є підстави вважати, що ці закономірності в значній мірі залежать від способу подачі реагентів. Зокрема, надходження кисню в шар каталізатора залежить від швидкості подачі вуглеводню, а це, в свою чергу, визначає розподіл концентрацій і температур, а також положення реакційної зони в шарі каталізатора.

Мета роботи – побудова та дослідження математичної моделі процесу гетерогенного каталітичного окиснення вуглеводнів, зокрема пропан-бутанової суміші в умовах зустрічного надходження реагентів для визначення оптимальних параметрів проведення процесу.

I. Експериментальна частина

Каталітичне окиснення вуглеводнів здійснювали у проточному реакторі інтегрального типу із зустрічним надходженням реагентів (суміші пропан-бутану і повітря) в стаціонарному режимі роботи каталізатора. Досліджені каталізатори різної структури: на основі волокнистого кремнезему та гранульованого γ-Al_2O_3. Активною фазою каталізатора волокнистої структури були оксидні композиції шпінельної структури на основі Co, Cr, Fe. Для гранульованих каталізаторів за активну фазу використана платина.

Визначення кінетичних параметрів процесу окиснення вуглеводнів, а саме ефективних констант швидкості реакції, здійснювали за методом стаціонарних концентрацій [11]. Кінетичне рівняння процесу глибокого окиснення вуглеводнів в умовах зустрічної подачі реагентів має вигляд:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] + \frac{\Delta n_A}{V} - \frac{u}{V}[A], \qquad (1)$$

де [A] – концентрація вихідного реагенту; k – константа швидкості реакції; Δn_A – кількість молей реагенту, що надходить в реактор об'ємом V; u – швидкість подачі реагентів.

В стаціонарному режимі процесу окиснення стаціонарні концентрації можна визначити без інтегрування рівняння (1) шляхом прирівнювання до нуля похідних від концентрацій компонентів реакційної суміші.

$$-k[A] + \frac{\Delta n_A}{V} - \frac{u}{V}[A]_{ст} = 0, \qquad (2)$$

тобто

$$[A]_{ст} = \frac{\Delta n_A}{kV + u}. \qquad (3)$$

Величини ефективних енергій активації процесу окислення вуглеводнів в умовах зустрічного надходження реагентів оцінювали, виходячи з експериментальних даних при одній швидкості зміни температури за методом неізотермічної кінетики [12].

$$E = \frac{RT_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1}\left(\ln\frac{\gamma_2}{\gamma_1} - n\ln\frac{1-\alpha_2}{1-\alpha_1}\right), \qquad (4)$$

де R – газова стала; $\gamma = \frac{d\alpha}{dT}$ – температурний коефіцієнт ступеня перетворення; n – порядок реакції.

Аналіз складу вихідних реагентів і продуктів реакції глибокого окислення вуглеводнів проводили хроматографічним методом ("Цвет-500М").

Основні вихідні дані для розрахунку температури, швидкості реакції та концентрації палива в шарі волокнистого каталізатора включають: товщина шару волокнистого каталізатора l ($1{,}3\cdot10^{-2}$ м; $2\cdot10^{-2}$ м; $3\cdot10^{-2}$м); питома теплоємність каталізатора $c_c = 0{,}2$ ккал/кг·град; густина волокнистого каталізатора $\rho = 0{,}16$ кг/м^3; площа перерізу волокнистого каталізатора без врахування площі пор $S' = 8{,}4$ см^2; коефіцієнт теплопровідності газової суміші $\lambda_T = 6{,}1\cdot10^{-6}$ ккал/м·с·град; коефіцієнт теплопровідності продуктів реакції $\lambda_P = 2{,}26\cdot10^{-2}$ Вт/м·К; температура оточуючого середовища $T_0 = 20$ °C; густина пропан-бутану $\rho_g = 2{,}16$ г/л; густина продуктів реакції $\rho_г = 1{,}1$ кг/м^3; густина повітря $\rho_a = 0{,}9$ кг/м^3; теплоємність вуглеводню $c_g = 0{,}326\cdot10^{-3}$ ккал/л·град; теплоємність продуктів реакції $c_г = 8{,}897\cdot10^{-3}$ ккал/л·град; теплоємність повітря $c_a = 0{,}315\cdot10^{-3}$ ккал/л·град; площа випромінюючої поверхні каталізатора $S_c = 28$ см^2; ступінь чорноти каталізатора $\varepsilon = 0{,}7$; площа зовнішньої поверхні корпусу реактора S_t (130 см^2; 147,5 см^2; 172,5 см^2); ступінь чорноти зовнішньої поверхні корпусу реактора $\varepsilon_t = 0{,}8$; коефіцієнт молекулярної дифузії парів палива $D' = 0{,}1\cdot10^{-5}$ м^2/с; коефіцієнт пористості волокнистого каталізатора $\alpha' = 75$ %; температура повітря на вході в каталізатор T_a при зміні швидкості подачі палива від 0,28 до 1,11 см^3/с змінюється в інтервалі від180 °C до 430 °C. Попередньо для заданого діапазону швидкостей подачі пропан-бутану розраховані ефективні коефіцієнти теплопровідності, тепло- і масовіддачі, а також ефективні константи швидкості каталітичної реакції.

II. Результати дослідження та їх аналіз

Теплова модель каталітичного реактора із зустрічним надходженням реагентів наведена на рис. 1.

Загальне рівняння теплового балансу

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5, \qquad (5)$$

де Q – тепло, що виділяється в результаті реакції горіння палива.

Тепло Q_1, яке витрачається на нагрів вуглеводню, що надходить до реактора

$$Q_1 = c_g \cdot \upsilon_T \cdot \Delta T, \qquad (6)$$

де c_g – теплоємність вуглеводню, υ_T – швидкість подачі вуглеводню, $\Delta T = T_{max} - T_0$.

Тепло Q_2, яке відводиться в оточуюче середовище з продуктами реакції горіння

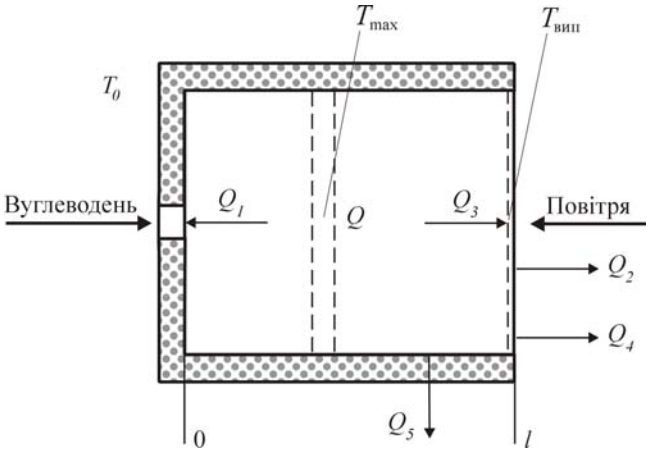

Рис. 1. Теплова модель каталітичного реактора із зустрічним надходженням реагентів.

$$Q_2 = c_r \cdot \upsilon_T \cdot \Delta T\,, \qquad (7)$$

де c_r – теплоємність продуктів реакції.

Тепло Q_3, яке витрачається на нагрів повітря, що надходить до реактора

$$Q_3 = c_a \cdot 27{,}3 \cdot \upsilon_T \cdot \Delta T\,, \qquad (8)$$

де c_a – теплоємність повітря, 27,3 – кількість повітря в об'ємних долях, яка необхідна для повного згоряння одного об'єму пропан-бутану (при стехіометричному співвідношенні реагентів).

Тепло Q_4, яке виділяється випромінюванням з робочої поверхні каталізатора

$$Q_4 = \sigma \cdot S_c \cdot \varepsilon \cdot \left[T_{вип}^4 - T_0^4\right], \qquad (9)$$

де σ – стала Стефана-Больцмана, S_c – площа робочої поверхні каталізатора, ε – ступінь чорноти каталізатора, $T_{вип}$ – температура випромінювання робочої поверхні каталізатора, T_0 – температура оточуючого середовища, яка дорівнює температурі вуглеводню, що надходить.

Тепло Q_5, яке виділяється в оточуюче середовище з неробочих поверхонь реактора

$$Q_5 = \sigma \cdot S_t \cdot \varepsilon_t \cdot \left[T'^4_{вип} - T_0^4\right], \qquad (10)$$

де $T'_{вип}$ – температура корпусу реактора.

Процес глибокого окиснення вуглеводнів на каталізаторі можна представити у вигляді крайових задач теплопровідності та дифузії, послідовний розв'язок яких дозволяє визначити температурні, кінетичні та концентраційні параметри цього процесу.

Шляхом розв'язку крайової задачі теплопровідності, визначена функція T(x,t), яка характеризує температуру каталізатора в процесі глибокого окиснення на ньому вуглеводневого палива. Крайова задача теплопровідності:

$$T_t(x,t) = \frac{\lambda_{еф}}{c_c \cdot \rho} \cdot T_{xx}(x,t) + \frac{q}{c_c \cdot \rho \cdot S'},$$

$$0 \le x \le l, \qquad t \ge 0, \qquad (11)$$

де граничні умови

$$T_x(0,t) = -\frac{\lambda_T}{\lambda_{еф} \cdot \alpha_1 \cdot S'} \cdot q',$$

$$T_x(l,t) = -\frac{\lambda_P \cdot \upsilon_T}{\lambda_{еф} \cdot \alpha_2 \cdot S'} \cdot \left(c_r \cdot \rho_r \cdot T(l,t) - c_a \cdot \rho_a \cdot T_a\right),$$

$$t \ge 0, \qquad (12)$$

початкові умови

$$T(x,0) = \varphi(x), \qquad 0 \le x \le l, \qquad (13)$$

де $\lambda_{еф}$ – ефективний коефіцієнт теплопровідності каталізатора, c_c – питома теплоємність каталізатора, ρ – густина каталізатора, q – кількість тепла, що виділяється в результаті хімічної реакції за одиницю часу при визначеній швидкості подачі вуглеводню, S′ – площа перерізу каталізатора без врахування площі пор, λ_T – коефіцієнт теплопровідності газової суміші, q′ – тепловий потік вуглеводню, що надходить до каталізатора в одиницю часу з потоком вуглеводню, α_1 – коефіцієнт теплообміну на вході вуглеводню в шар каталізатора; λ_P – коефіцієнт теплопровідності продуктів реакції, α_2 – коефіцієнт теплообміну на виході з шару каталізатора, ρ_r – густина продуктів реакції, ρ_a – густина повітря, l – товщина шару каталізатора, T_a – температура повітря на вході в каталізатор, φ(x) – початкова температура каталізатора, t – час перебігу реакції.

Тепловий потік q′, який надходить з вуглеводнем, визначається за формулою:

$$q' = c_g \cdot \rho_g \cdot \upsilon_T \cdot T_0\,, \qquad (14)$$

де ρ_g – густина пропан-бутану.

Складові теплового балансу (5) визначають коефіцієнти теплообміну α_1, α_2 на протилежних поверхнях каталізатора:

$$\alpha_1 = \frac{Q_1}{\Delta T}, \qquad \alpha_2 = \frac{Q_2 + Q_3 + Q_4}{\Delta T}. \qquad (15)$$

Розв'язок крайової задачі теплопровідності (11)-(13) дає розподіл температур в шарі каталізатора [13-15]:

$$T(x,t) = \omega(x) + \frac{q \cdot t}{c \cdot \rho \cdot S'} + \left(\frac{A_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} A_n \cdot e^{-\frac{n^2 \cdot \pi^2 \cdot h}{l^2} \cdot t} \cdot \cos\frac{n\pi x}{l}\right),$$

$$0 \le x \le l, \qquad t \ge 0, \qquad (16)$$

де

$$A_n = \frac{2}{l} \cdot \int_0^l \left(\varphi(z) - \omega(z)\right) \cdot \cos\frac{n\pi z}{l}\,dz, \qquad n = 0,1,2,3,...$$

$$\omega(x) = x^2 \cdot \frac{\lambda_P \cdot \upsilon_T \cdot c_a \cdot \rho_a \cdot T_a}{2 \cdot l \cdot \lambda_{еф} \cdot \alpha_2 \cdot S' - \lambda_P \cdot \upsilon_T \cdot c_r \cdot \rho_r \cdot l^2} +$$

$$+ (x - l)^2 \cdot \frac{\lambda_T \cdot q'}{2 \cdot l \cdot \lambda_{еф} \cdot \alpha_1 \cdot S'},$$

де

$$h = \frac{\lambda_{еф}}{c_c \cdot \rho}.$$

Розподіли температур в шарі волокнистого каталізатора товщиною 2 і $3 \cdot 10^{-2}$ м при різних швидкостях подачі палива наведені на рис. 2,3.

Аналіз характеру температурних залежностей по товщині шару каталізатора дозволяє зробити висновок, що в стаціонарному режимі окиснення існує зона високих температур, яка обумовлена зустрічним рухом вуглеводню і кисню. Видно, що зі збільшенням швидкості подачі вуглеводню

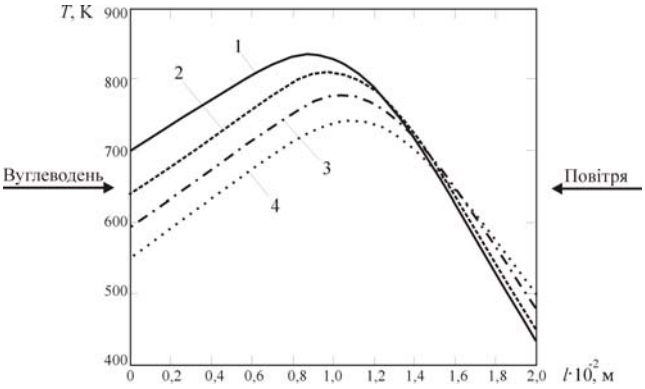

Рис. 2. Розподіл температури в шарі волокнистого каталізатора товщиною $2\cdot10^{-2}$ м при швидкості подачі вуглеводню, $см^3/с$: 1 – 0,28; 2 – 0,56; 3 – 0,83; 4 – 1,11.

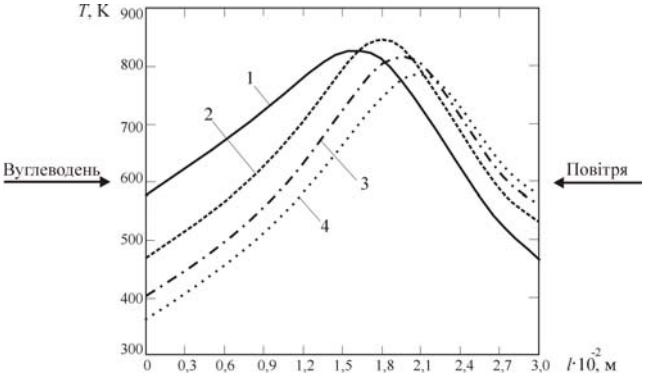

Рис. 3. Розподіл температур в шарі волокнистого каталізатора товщиною $3\cdot10^{-2}$ м при швидкості подачі вуглеводню, $см^3/с$: 1 – 0,28; 2 – 0,56; 3 – 0,83; 4 – 1,11.

збільшується температура випромінюючої поверхні каталізатора, а зона реакції, де досягається максимальна температура, зміщується до зовнішньої поверхні каталізатора. При цьому значення максимальної температури зменшується як за рахунок зниження ступеня перетворення вуглеводню, так і за рахунок значного збільшення коефіцієнту тепловіддачі.

З урахуванням отриманого розподілу температур та кінетики хімічної реакції, яка відбувається в шарі каталізатора, можна визначити функцію C(x,t), яка характеризує розподіл концентрації вуглеводню. Крайова задача дифузії для цієї системи сформульована наступним чином:

$$C_t(x,t) = D\cdot C_{xx}(x,t) - k\cdot C(x,t),$$
$$0 \le x \le l, \qquad t \ge 0, \qquad (17)$$

де граничні умови

$$C_x(0,t) = \frac{\beta}{D}\cdot\left(C(0,t) - \frac{\upsilon_T}{S'\cdot S\cdot D'}\right),$$

$$C_x(l,t) = -\frac{\beta}{D}\cdot\left(C(l,t) - B_l\right), \qquad t \ge 0, \qquad (18)$$

початкові умови

$$C(x,0) = \psi(x), \qquad 0 \le x \le l, \qquad (19)$$

де D – ефективний коефіцієнт дифузії вуглеводню в шарі каталізатора, D′ – коефіцієнт молекулярної дифузії вуглеводню, S – площа перерізу каталізатора, β – коефіцієнт масообміну, B_l – концентрація повітря в газовій фазі на виході з реактора; ψ(x) – концентрація вуглеводню в реакторі в початковий момент часу t = 0, k – швидкість перебігу хімічної реакції

Залежність ефективного коефіцієнта дифузії вуглеводню в шарі каталізатора D від температури та від коефіцієнту пористості каталізатора [16]:

$$D = D(x) = \frac{D_0}{\alpha'}\cdot T(x)^{1,75}, \qquad (20)$$

де D_0 – ефективний коефіцієнт дифузії в шарі каталізатора певної товщини та при певній швидкості подачі вуглеводню, α′ – коефіцієнт пористості каталізатора, T(x) – температура каталізатора в т. x при визначеній швидкості подачі вуглеводню.

Швидкість перебігу хімічної реакції по товщині шару каталізатора k:

$$k = k(x) = A\cdot e^{-\frac{E}{R\cdot T(x)}}, \qquad (21)$$

де E - енергія активації даної хімічної реакції, R – газова стала; A визначається за формулою

$$A = k'\cdot e^{\frac{E}{R\cdot T_{max}}},$$

де k' – ефективна константа швидкості реакції [11], T_{max} – максимальне значення температури в шарі каталізатора.

Коефіцієнт масообміну β в шарі каталізатора визначається за формулою [16]:

$$\beta = \frac{\alpha}{c_g\cdot\rho_g}. \qquad (22)$$

Для визначення розподілу швидкості реакції окиснення по товщині шару каталізатора достатньо знати константу швидкості $k_1=k(x_1)$ при температурі $T_1=T(x_1)$ [5]. Значення константи швидкості реакції $k_2=k(x_2)$ при температурі $T_2=T(x_2)$ знаходиться за формулою:

$$2,3\cdot\lg\frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{R}\cdot\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right). \qquad (23)$$

Враховуючи сумарне рівняння хімічної реакції

$$C_nH_m + 5,3O_2 = 3,2CO_2 + 4,2H_2O + 2352кДж, \qquad (24)$$

концентрацію B_l можна розрахувати, виходячи з відомої кількості кисню, необхідної для перебігу реакції окиснення, та продуктів реакції на виході з шару каталізатора.

$$B_l = 4,762\cdot(C_{O_2} + C_{CO_2} + C_{H_2O}) =$$
$$= 4,762\cdot(5,3\cdot C_0 + 3,2\cdot C_0 + 4,2\cdot C_0),$$

де C_{O2} – концентрація кисню, C_{CO2} – концентрація CO_2, C_{H2O} – концентрація H_2O при x = l, C_0 – концентрація вуглеводню при x = 0, 4,762 – коефіцієнт, який враховує частку азоту в суміші повітря з продуктами реакції при x = l.

Розв'язок крайової задачі (17)-(19) [13-15]:

$$C(x,t) = \omega(x) + \sum_{n=1}^{\infty}\frac{2\cdot\lambda_n^2}{\left(\lambda_n^2 + H^2\right)\cdot l + 2\cdot H}\times$$

$$\times\int_0^l \left(\psi(x)-\omega(x)\right)\cdot X_n(x)dx\cdot e^{-\left(D\cdot\lambda_n^2+k\right)\cdot t}\cdot X_n(x), \qquad (25)$$

де

$$\omega(x)=H\cdot\frac{\left[B_l\cdot\sqrt{\frac{k}{D}}-Y\cdot\left(H\cdot sh\left(\sqrt{\frac{k}{D}}\cdot l\right)-\sqrt{\frac{k}{D}}\cdot ch\left(\sqrt{\frac{k}{D}}\cdot l\right)\right)\right]\cdot ch\left(\sqrt{\frac{k}{D}}\cdot x\right)}{\left(H^2+\frac{k}{D}\right)\cdot sh\left(\sqrt{\frac{k}{D}}\cdot l\right)}+$$

$$+H\cdot\frac{\left[B_l\cdot H+Y\cdot\left(H\cdot ch\left(\sqrt{\frac{k}{D}}\cdot l\right)+\sqrt{\frac{k}{D}}\cdot sh\left(\sqrt{\frac{k}{D}}\cdot l\right)\right)\right]\cdot sh\left(\sqrt{\frac{k}{D}}\cdot x\right)}{\left(H^2+\frac{k}{D}\right)\cdot sh\left(\sqrt{\frac{k}{D}}\cdot l\right)},$$

$$X_n(x)=\cos(\lambda_n\cdot x)+\frac{H}{\lambda_n}\cdot\sin(\lambda_n\cdot x),$$

де $H=\frac{\beta}{D}$, $Y=\frac{\upsilon_T}{S'\cdot S\cdot D'}$, $\lambda_n = z_n/l$, z_n – додатні корені трансцендентного рівняння:

$$ctg(z)=\frac{1}{2}\left(\frac{z}{l\cdot H}-\frac{l\cdot H}{z}\right).$$

Для процесу глибокого окиснення вуглеводнів в умовах зустрічного надходження реагентів концентрацію кисню в шарі каталізатора характеризує функція K(x,t). Вміст кисню при $x=l$ повинен відповідати співвідношенню (24), вміст кисню на вході вуглеводню в шар каталізатора прийнятий рівним 0.

Крайова задача для визначення концентрації кисню:

$$K_t(x,t)=D_K\cdot K_{xx}(x,t)-k\cdot C(x,t),$$

$$0\le x\le l, \qquad t\ge 0, \qquad (26)$$

де граничні умови

$$K(0,t)=0, \qquad K(l,t)=5{,}3\cdot C_0, \qquad t\ge 0, \qquad (27)$$

початкові умови

$$K(x,0)=\chi(x), \qquad 0\le x\le l, \qquad (28)$$

де D_K – коефіцієнт дифузії кисню в шарі каталізатора, $\chi(x)$ – концентрація кисню в шарі каталізатора в початковий момент часу t=0.

Розв'язок крайової задачі (26)-(28) дає розподіл концентрації кисню в шарі каталізатора [13-15]:

$$K(x,t)=\omega(x)+\frac{2}{l}\cdot\sum_{n=1}^{\infty}\left[A_n-k\cdot C(x,t)\cdot(1-\cos n\pi)\right]\times$$

$$\times e^{-\frac{n^2\cdot\pi^2\cdot D_K}{l^2}\cdot t}\cdot\sin\frac{n\pi x}{l}, \quad 0\le x\le l, \qquad t\ge 0, \qquad (26)$$

де $$A_n=\int_0^l\left(\chi(x)-\omega(x)\right)\cdot\sin\frac{n\pi x}{l}dx,$$

$$n=0,1,2,3,... \qquad \omega(x)=x\cdot\frac{5{,}3\cdot C_0}{l}.$$

Розподіли швидкості реакції та концентрації вуглеводню і кисню в шарі волокнистого каталізатора різної товщини в залежності від швидкості подачі вуглеводню наведені на рис. 4-7.

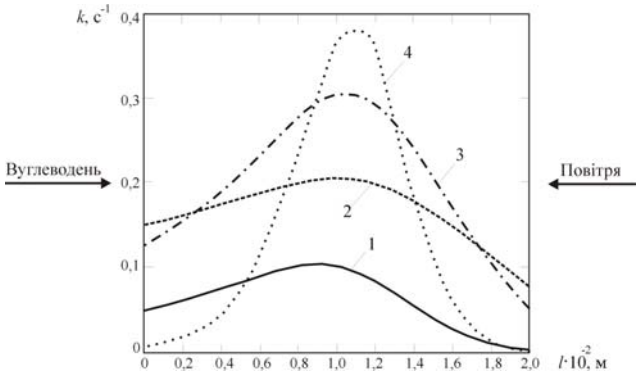

Рис. 4. Розподіл швидкості реакції в шарі волокнистого каталізатора товщиною $2\cdot10^{-2}$ м при швидкості подачі вуглеводню, $см^3/с$: 1 – 0,28; 2 – 0,56; 3 – 0,83; 4 – 1,11.

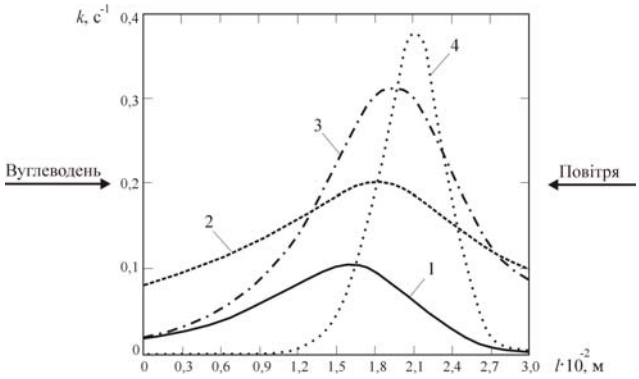

Рис. 5. Розподіл швидкості реакції в шарі волокнистого каталізатора товщиною $3\cdot10^{-2}$ м при швидкості подачі вуглеводню, $см^3/с$: 1 – 0,28; 2 – 0,56; 3 – 0,83; 4 – 1,11.

Аналіз концентраційних залежностей вуглеводню і кисню по товщині шару каталізатора показав, що в стаціонарному режимі окислення максимальна швидкість реакції досягається в прошарку каталізатора, де концентрації кисню і вуглеводню знаходяться у стехіометричному співвідношенні.

Розраховані також параметри процесу гетерогенного окислення вуглеводнів на каталізаторах гранульованої структури в умовах зустрічного

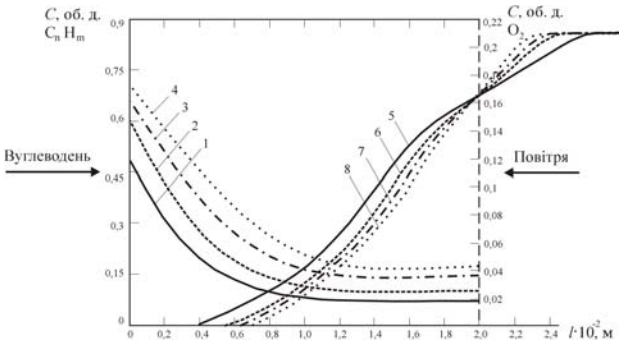

Рис. 6. Розподіл концентрації вуглеводнюв шарі волокнистого каталізатора товщиною $2 \cdot 10^{-2}$ м при швидкості подачі вуглеводню, $см^3/с$: 1 – 0,28; 2 – 0,56; 3 – 0,83; 4 – 1,11 та кисню: 5 –0,28; 6 –0,56; 7 – 0,83; 8 – 1,11; 9 – границя шару каталізатора.

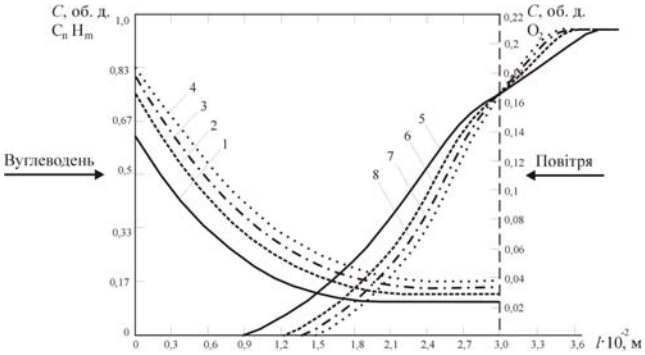

Рис. 7. Розподіл концентрації вуглеводнюв шарі волокнистого каталізатора товщиною $3 \cdot 10^{-2}$ м при швидкості подачі вуглеводню, $см^3/с$: 1 – 0,28; 2 – 0,56; 3 – 0,83; 4 – 1,11 та кисню 5 –0,28; 6 –0,56; 7 – 0,83; 8 – 1,11; 9 – границя шару каталізатора.

надходження реагентів. Додаткові вихідні дані для цього розрахунку: густина гранульованого каталізатора $\rho = 0{,}85$ кг/м^3; площа перерізу гранульованого каталізатора без врахування площі пор $S' = 18{,}5$ см^2; коефіцієнт пористості гранульованого каталізатора $\alpha' = 34$ %.

Результати розрахунку розподілу температури та концентрації вуглеводню і кисню в шарі гранульованого каталізатора наведені на рис. 8, 9.

Порівняння температурних і концентраційних залежностей для каталізаторів волокнистої та гранульованої структури по товщині шару каталізатора дозволяють зробити висновок, що за умов зустрічної подачі реагентів більш ефективними є каталізатори на волокнистих носіях, а формування максимуму температури залежить від умов теплопередачі. Максимальна температура спостерігається на волокнистому каталізаторі. Вона обумовлена тим, що теплопередача визначається, в основному, теплопровідністю волокнистого каталізатора. Температури процесу гетерогенного окиснення на гранульованих каталізаторах значно нижчі, максимум слабо виражений і стає помітним

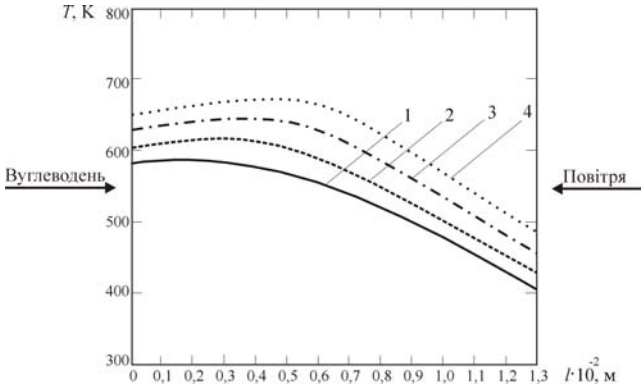

Рис. 8. Розподіл температури в шарі гранульованого каталізатора товщиною $1{,}3 \cdot 10^{-2}$ м при швидкості подачі вуглеводню, $см^3/с$: 1 – 0,28; 2 – 0,56; 3 – 0,83; 4 – 1,11.

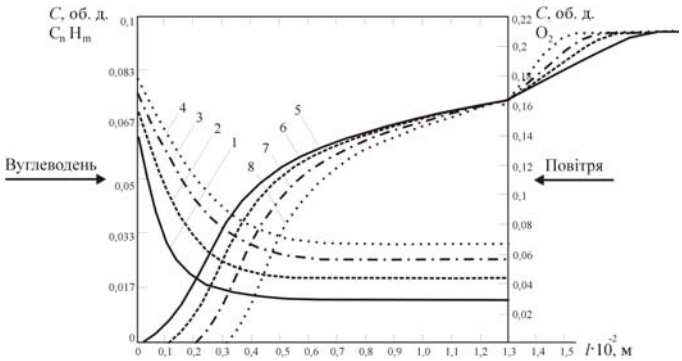

Рис. 9. Розподіл концентрації вуглеводню в шарі гранульованого каталізатора товщиною $1{,}3 \cdot 10^{-2}$ м при швидкості подачі вуглеводню $см^3/с$: 1 – 0,28; 2 – 0,56; 3 – 0,83; 4 – 1,11 та кисню 5 – 0,28; 6 – 0,56; 7 – 0,83; 8 – 1,11; 9 – границя шару каталізатора.

при високих швидкостях подачі вуглеводню. Причиною цього є суттєвий вплив турбулентної дифузії в шарі гранульованого каталізатора, який збільшує розподіл тепла по всій масі газів та каталізатора, знижує максимальну температуру в середньому на 100-120 ºС, а значить і ступінь перетворення вуглеводню. Таке пониження ступеню перетворення не компенсується навіть високими концентраціями кисню на більшій половині шару каталізатора (рис. 9), які також спричинені впливом турбулентної дифузії. Тобто, з двох конкуруючих факторів для гранульованого каталізатора домінуючим є пониження температури. Наведений на рис. 10 розподіл швидкості реакції в гранульованому каталізаторі добре корелює з результатами, наведеними на рис. 8,9. В цілому, швидкість реакції окиснення пропан-бутану на гранульованому каталізаторі нижча в порівнянні з волокнистим каталізатором.

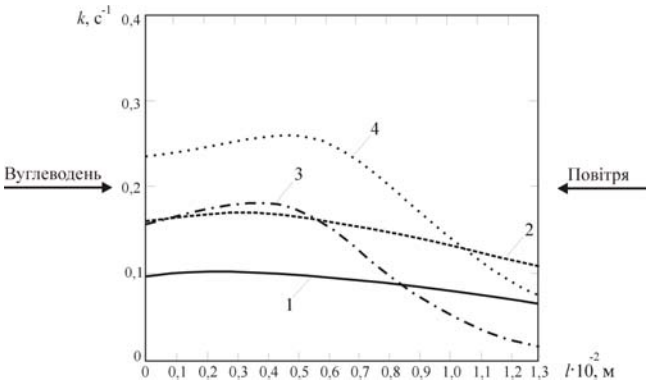

Рис. 10. Розподіл швидкості реакції в шарі гранульованого каталізатора товщиною $1{,}3\cdot10^{-2}$ м при швидкості подачі вуглеводню, $см^3/с$: 1 – 0,28; 2 – 0,56; 3 – 0,83; 4 – 1,11.

Висновки

1. Створена та досліджена математична модель процесу гетерогенного каталітичного окиснення вуглеводнів в умовах зустрічного надходження реагентів на каталізатор. Сформульовані вирази для визначення розподілу концентрацій вуглеводню і кисню в шарі каталізатора, розподілу температур під час хімічної реакції і залежності швидкості реакції в шарі каталізатора від параметрів проведення процесу, зокрема швидкості подачі вуглеводню і товщини каталітичного шару.

2. Наведений чисельний метод реалізації математичної моделі. Результати співставлення розрахунків для волокнистого і гранульованого каталізаторів дозволяють стверджувати, що більш ефективними в умовах зустрічного надходження реагентів є каталізатори волокнистої структури. Це обумовлено особливостями процесів теплопереносу, які полягають у збереженні стаціонарного режиму теплообміну зони окислення з випромінюючою поверхнею та вхідним шаром каталізатора, а також специфікою надходження окислювача в зону реакції та умовами виникнення турбулентної дифузії.

3. Аналіз створеної математичної моделі процесу каталітичного окислення вуглеводнів дозволяє визначити оптимальні умови проведення процесу і сформулювати рекомендації для розробки і створення каталітичних джерел тепла з використанням зустрічного надходження реагентів.

Михайловський В.Я. – канд. хім. наук, провідний науковий співробітник;

Струтинська Л.Т. – канд. хім. наук, старший науковий співробітник;

Чайковська О.В. – інженер 2 категорії.

[1] Ю.Ш. Матрос. *Каталитические процессы в нестационарных условиях*. Наука, Новосибирск. 227 с. (1987).

[2] С.И. Спивак, В.И. Тимошенко, М.Г. Слинько. Методы построения кинетических моделей стационарных реакций // *Химическая промышленность*, (3), сс. 161-164 (1979).

[3] А.И. Оружейников, Ю.В. Иванов, Ю.Ш. Матрос, А.П. Герасев. Моделирование нестационарного способа проведения каталитических процессов с учетом динамических свойств поверхности катализатора // *Кинетика и катализ*. **27**(4), сс. 954-959 (1986).

[4] Г.К. Боресков *Гетерогенный катализ.* Наука, М. 304 с. (1986).

[5] А.І. Гончаров, І.П.Середа. *Хімічна технологія*. Ч.1. Вища школа, К., 32 с. (1980).

[6] Г.С. Яблонский, С.И. Спивак. *Математические модели химической кинетики.* Знание, М. 63 с. (1977).

[7] Ю.Ш. Матрос. *Нестационарные процессы в каталитических реакторах*: Наука, Новосибирск. 255 с. (1982).

[8] G.Eigenberger. On the dynamic behavior of the catalytical fixed – bed Reactors in the region of multiple Steady States. I. The influence of heat Conduction in two phase models. II. The influence of the boundary conditions in the catalyst phase // *Chem. Eng. Sci*. **27**(11-B), (1972).

[9] H.K. Rhee, R.P. Levis, N.R. Amundson. Creeping Profiles in Catalytic Bed Reactors. Continuous Models // *Ind. Eng. Chem. Fundam*. **13**(4), pp. 317-323 (1974).

[10] 10. В.Я. Михайловський, Л.Т. Струтинська, О.В. Чайковська. Моделювання процесу каталітичного окиснення вуглеводнів в умовах зустрічного надходження реагентів. // *Вопросы химии и химической технологии*, (5), сс. 212-216 (2004).

[11] Н.М. Эмануэль, Д.Г. Кнорре. *Курс химической кинетики.* Высшая школа, М. 400 с. (1974).

[12] А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко. *Физическая химия.* Высшая школа, М. 526 с. (2001).

[13] Б.М. Будак, А.А. Самарский, А.Н. Тихонов. *Сборник задач по математической физике.* Наука, М. 686 с. (1980).

[14] М.М. Смирнов. *Задачи по уравнениям математической физики.* Госиздат физ.-мат. литературы, М. сс. 32-40. (1962).

[15] В.П. Лавренчук, С.Д. Івасишен, В.С. Дронь, Т.І. Готинчан. *Диференціальні рівняння математичної фізики.* Рута, Чернівці. 192 с. (2002).

[16] Д.А. Франк-Каменецкий. *Диффузия и теплопередача в химической кинетике.* Наука, М. 491 с. (1967).

V.Ya. Mikhailovsky, L.T. Strutynska, E.V. Chaikovska

Mathematical Model of a Heterogeneous Process for Oxidation of C_3, C_4 Hydrocarbons on Oxide Catalysts

Institute of Thermoelectricity of NAS Ukraine and Ministry of Education and Science of Ukraine
General P.O. Box 86, 58002, Chernivtsi, Ukraine, tel. (03722) 44422

Mathematical model of a heterogeneous process for oxidation of hydrocarbons under conditions of opposite reagents delivery to catalyst is studied. Expressions to determine the distribution of concentrations of reagents, temperature and reaction rate in a catalyst layer of various structure are given. The possibility of using mathematical simulation to determine optimal conditions for carrying out the process of catalytic oxidation of hydrocarbons is shown.