

УДК 519.633

# Кинетическое описание и моделирование процессов с учетом дезактивации катализатора

© Р. Р. Шангареев<sup>1</sup>

**Аннотация.** В работе рассмотрены модели химических процессов, протекающих в закрытых системах с учетом изменения активности катализатора. Произведены вычисления по процессу дегидратации изомилового спирта на алюмоиносиликатных катализаторах, сопровождающимся падением концентраций.

**Ключевые слова:** обыкновенные системы дифференциальных уравнений, дезактивация катализатора, принцип максимума Понтрягина.

## 1. Введение

Процессы, приводящие в каталитическом реакторе к превращению сырья в необходимые продукты, очень сложны. Они включают ряд параллельно-последовательных химических и физических стадий. Для практики важно, с какой скоростью происходит дезактивация и какие параметры процесса на нее влияют. Ответ на эти вопросы дает кинетика дезактивации катализаторов, математическое моделирование которой становится все более актуальным в наши дни.

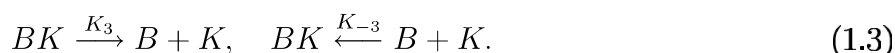
Рассмотрим реакцию  $A \rightarrow B$ . Предположим механизм ее протекания из трех стадий. Первая стадия - обратимая адсорбция исходного вещества А:



Вторая - необратимая изомеризация адсорбированного исходного компонента в адсорбированный продукт:



Третья - обратимая адсорбция продукта реакции В:



Представим три наиболее типичных механизма дезактивации. Рассмотрим случай, когда отравление катализатора вызывается самим исходным веществом А. При этом вместе со схемой (1.1) - (1.3) рассматривается дополнительная стадия



где  $P'$  — неактивные участки поверхности катализатора.

Также отравление катализатора может быть вызвано продуктом реакции В. Это отражается в добавлении к схеме (1.1) - (1.3) стадии



<sup>1</sup>Ассистент кафедры математики и информатики, Стерлитамакский филиал Башкирского государственного университета, г. Стерлитамак; Rustam.Shangareyev@gmail.com.

И наконец, отравление может вызываться посторонними примесями, ядами, что при этом на ряду со схемой (1.1) - (1.3) рассматривается стадия



## 2. Постановка задачи

Предположим, что реакция протекает в закрытой системе, и измерению доступно изменение концентрации  $a$  исходного вещества А во времени:

$$\frac{da}{dt} = -k_1 \cdot a \cdot x_1 + k_{-1} \cdot x_2; \quad a(0) = a_0, \quad (2.1)$$

где  $x_1, x_2, x_3$  — концентрации К,АК,ВК соответственно.

Исключим концентрации промежуточных веществ  $x_1, x_2$  в (2.1). Для определенности рассмотрим схему (1.1) - (1.4). Так как отношение числа активных мест и количества реагирующим молекул меньше единицы, воспользуемся условием квазистационарности  $x_1, x_2$ :

$$\begin{cases} -k_1 \cdot x_1 + k_{-1} \cdot x_2 + k_3 \cdot x_3 - k_3 \cdot b \cdot x_1 = 0, \\ k_1 \cdot a \cdot x_1 - k_{-1} \cdot x_2 - k_2 \cdot x_2 = 0. \end{cases} \quad (2.2)$$

Учет дезактивации производится уравнением

$$\frac{dS}{dt} = -k_4' \cdot x_2; \quad S(0) = S_0. \quad (2.3)$$

где  $S = x_1 + x_2 + x_3$  — сумма концентраций К,АК,ВК.

Для схемы (1.1) - (1.3), (1.5) квазистационарность предполагается по  $x_1$  и  $x_3$  и дифференциальное уравнение для суммы концентраций имеет вид:

$$\frac{dS}{dt} = -k_4'' \cdot x_3; \quad S(0) = S_0. \quad (2.4)$$

Для схемы (1.1) - (1.3), (1.6) квазистационарность предполагается по  $x_2$  и  $x_3$  и дифференциальное уравнение для суммы концентраций имеет вид:

$$\frac{dS}{dt} = -k_4''' \cdot x_1[\text{poison}]; \quad S(0) = S_0. \quad (2.5)$$

Концентрацию яда будем считать постоянной, входящей в множитель  $k_4'''$ . Исключая переменные  $x_1, x_2, x_3$ , получаем дифференциальные уравнения для каждого типа механизма дезактивации:

$$\frac{da_j}{dt} = f_0(a_j) + f_j(a_j), \quad j = 1, 2, 3, \quad (2.6)$$

где  $f_0$  — общая функция для всех трех типов дезактиваций, определяющаяся механизмом химического превращения;  $f_1$  — функции, отражающие механизм дезактивации.

Выпишем кинетические уравнения, соответствующие различным механизмам дезактивации.

$$\begin{cases} \frac{da_1}{dt} = -\frac{c_1 \cdot a_1}{1 + c_2 \cdot a_1} + \frac{c_2 \cdot a_1 \cdot (1 - a_1)}{1 + c_2 \cdot a_2}, \\ \frac{da_2}{dt} = -\frac{c_1 \cdot a_2}{1 + c_2 \cdot a_2} + \frac{c_4 \cdot a_2 \cdot (1 - a_2) + c_5 \cdot a_2 \cdot \ln a_2}{1 + c_2 \cdot a_2}, \\ \frac{da_3}{dt} = -\frac{c_1 \cdot a_3}{1 + c_2 \cdot a_3} + \frac{c_6 \cdot a_3 \cdot \ln a_3}{1 + c_2 \cdot a_3}, \end{cases} \quad (2.7)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} c_1 = \frac{k_1 \cdot k_{-3} \cdot k_2}{(k_{-1} + k_2)(k_{-3} + k_3)}, \\ c_2 = \frac{k_1(k_{-3} + k_2) - k_3(k_{-1} + k_2)}{(k_{-1} + k_2)(k_{-3} + k_3)}, \\ c_3 = \frac{k'_4 \cdot k_1 \cdot k_{-3}}{(k_{-1} + k_2)(k_{-3} + k_3)}, \\ c_4 = \frac{k''_4[k_1 \cdot k_2 - k_3(k_{-1} + k_2)]}{(k_{-1} + k_2)(k_{-3} + k_3)}, \\ c_5 = \frac{k''_4 \cdot k_3(k_{-1} + k_2)}{(k_{-1} + k_2)(k_{-3} + k_3)}, \\ c_6 = \frac{k'''_4 \cdot k_3(k_{-1} + k_2)}{(k_{-1} + k_2)(k_{-3} + k_3)}. \end{array} \right. \quad (2.8)$$

Математическая постановка информативности кинетических измерений  $a(t)$  сводится к оценке максимальной разности решений дифференциальных уравнений, соответствующих различным типам дезактивации. Требуется найти такие  $a_i$ ,  $a_j$  ( $i \neq j, a_i \in [0; 1], a_j \in [0; 1]$ ), при которых достигается максимума величина

$$J = |a_i - a_j|. \quad (2.9)$$

Пусть  $\varepsilon$  - некоторый уровень разделения. Два механизма будут различимы при  $\max J \geq \varepsilon$ .

Рассмотрим модель процесса дегидратации изоамилового спирта на алюмосиликатных катализаторах:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{da_1}{dt} = -\frac{2 \cdot a_1}{1 + a_1} + \frac{a_1(1 - a_1)}{1 + a_2}, \\ \frac{da_2}{dt} = -\frac{2 \cdot a_2}{1 + a_2} + \frac{9 \cdot a_2 \cdot (1 - a_2) - 3 \cdot a_2 \cdot \ln a_2}{1 + a_2}, \\ \frac{da_3}{dt} = -\frac{2 \cdot a_3}{1 + a_3} + \frac{-3 \cdot a_3 \cdot \ln a_3}{1 + a_3}, \end{array} \right. \quad (2.10)$$

с начальными условиями

$$a_i(0) = 1, \quad i = 1, 2, 3. \quad (2.11)$$

В качестве критерия оптимизации рассматривается выражение

$$J = |a_i - a_j| \rightarrow \max. \quad (2.12)$$

Ограничения на  $a_i$ :

$$0 \leq a_i \leq 1. \quad (2.13)$$

Составим функцию Понтрягина для задачи (2.10) - (2.13):

$$H(a_1, a_2, a_3, \psi_1, \psi_2, \psi_3) = f_1(a_1, a_2, a_3) \cdot \psi_1 + f_2(a_1, a_2, a_3) \cdot \psi_2 + f_3(a_1, a_2, a_3) \cdot \psi_3, \quad (2.14)$$

где  $\psi_1, \psi_2, \psi_3$  определяются из сопряженной системы:

$$\begin{cases} \frac{d\psi_1}{dt} = -\frac{2}{1+a_1} + \frac{(1-2 \cdot a_1)}{1+a_2}, \\ \frac{d\psi_2}{dt} = \frac{2}{1+a_2} + \frac{6-18 \cdot a_2-3 \cdot \ln a_2}{1+a_2} - \frac{9 \cdot a_2 \cdot (1-a_2)-3 \cdot a_2 \cdot \ln a_2}{(1+a_2)^2}, \\ \frac{d\psi_3}{dt} = -\frac{2+3 \cdot a_3 \cdot \ln a_3}{(1+a_3)^2} - \frac{3 \cdot \ln a_3+3}{1+a_3}, \end{cases} \quad (2.15)$$

с граничными условиями

$$\psi_i(0) = 0, \quad i = 1, 2, 3. \quad (2.16)$$

Для решения задачи (2.10)-(2.16) были применены численные методы последовательных приближений и вариации пространства управления с уровнем разделения  $\varepsilon = 0.05$ . Результаты вычислений представлены на рисунках (2.1) - (2.3).

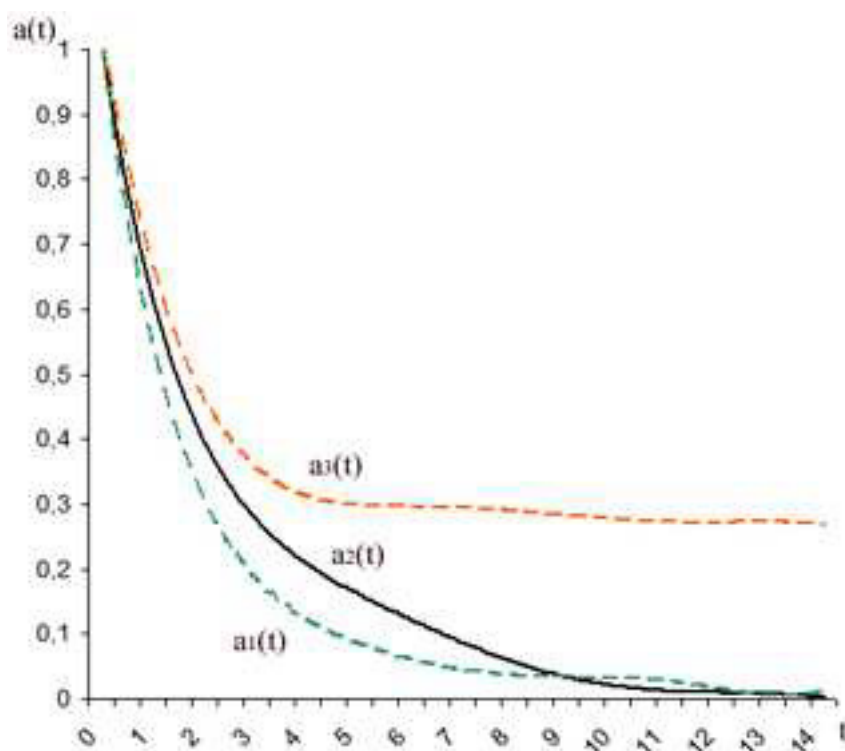
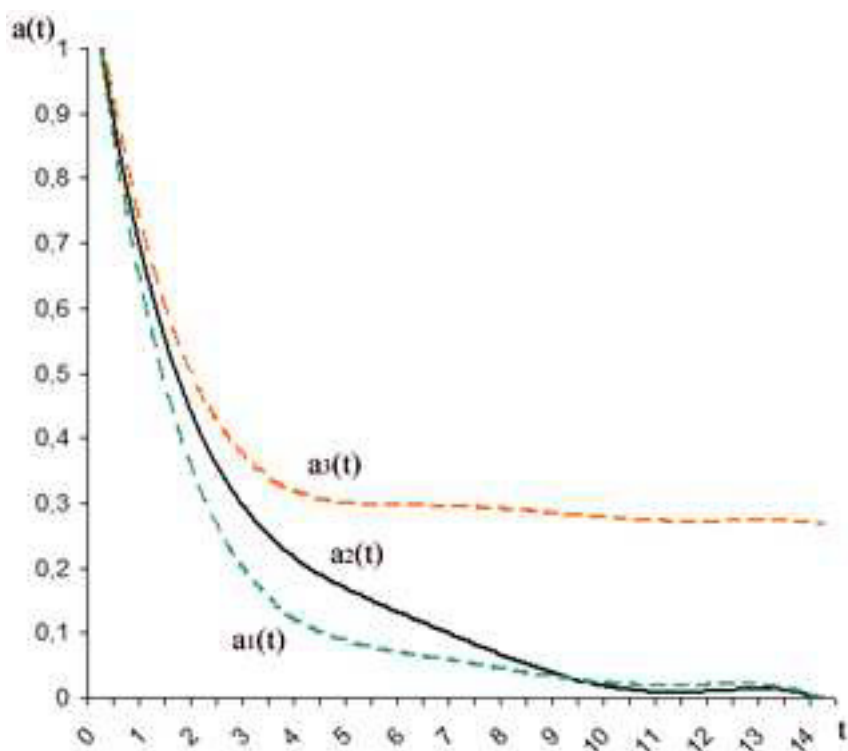


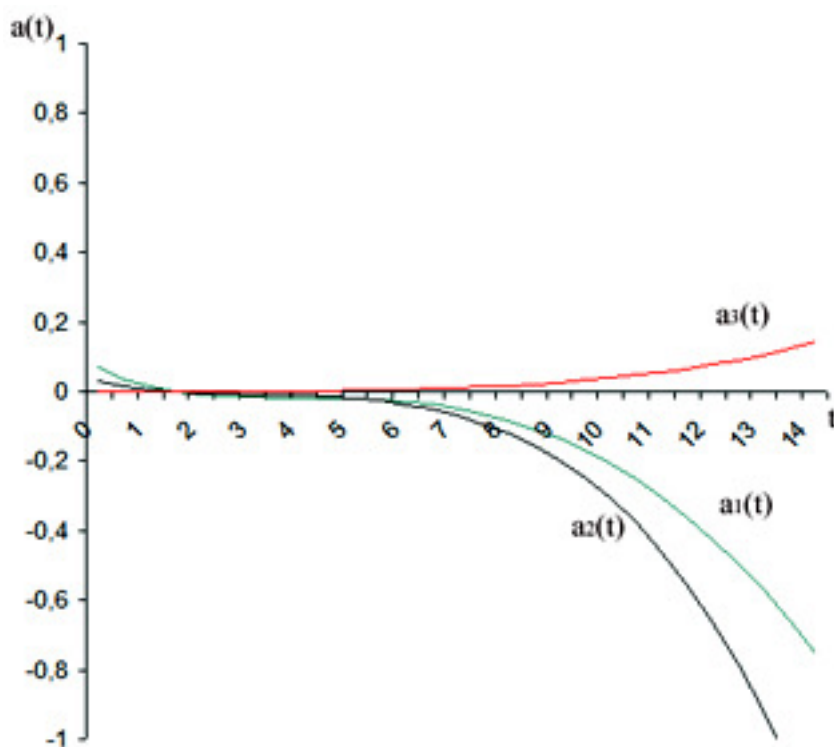
Рисунок 2.1

Концентрационные профили  $a(t)$ , рассчитанные методом последовательных приближений.



Р и с у н о к 2.2

Концентрационные профили  $a(t)$ , рассчитанные методом вариации пространства управлений.



Р и с у н о к 2.3

Сравнение результатов метода последовательных приближений и метода вариаций пространства управлений.

Как видно из полученных данных, процесс дегидратации изомилового спирта на алюминиосилкатных катализаторах характеризуется падением концентраций  $a_1(t), a_2(t), a_3(t)$  с течением времени. Для разделения ситуаций отравления исходным веществом и отравления продуктом с уровнем 0.05 необходимо иметь данные  $a_i \in [0; 0.5]$ , где  $i = 1, 2, 3$ . Если повысить уровень разделения  $\varepsilon$  до 0.1, то уменьшится промежуток измерения  $a_i$ , на которых этот уровень достигается. Таким образом, необходимым условием различия механизмов дезактивации является проведение кинетического эксперимента при достаточно больших степенях превращения.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Спивак С.И., Масагутов Р.М. Кинетическое описание и дискриминация механизмов дезактивации катализаторов. – Новосибирск: Институт катализа СО АН СССР, 1985. – С.72-93.
2. Понтрягин Л.С., Математическая теория оптимальных процессов. – М.: Наука, 1976. – 392 с.

# Kinetic characterization and simulation of processes taking into account deactivation of the catalyst.

© R. R. Shangareev<sup>2</sup>

**Abstract.** In the work discusses models of chemical processes taking place in closed systems, taking into account changes in the activity of the catalyst. Made calculations on the process of dehydration of alcohol on izomyle aluminosilicate catalysts, accompanied by falling concentrations.

**Key Words:** ODE systems, deactivation of catalyst, Pontryagin principle.

---

<sup>2</sup>Assistant of Applied Mathematics and Informatics Chair, Sterlitamak branch of Bashkir State University after Z. Biyisheva, Sterlitamak; Rustam.Shangareyev@gmail.com.