

Різницеві схеми моделювання дифузійних процесів вуглеводнів у цеоліті ZSM-5

Д.М. Михалик, М.Р. Петрик, І.В. Бойко

*Тернопільський національний технічний університет імені Івана Пулюя,
вул. Руська, 56,
46001 Тернопіль, Україна*

Запропонована теоретична модель, що описує процеси масо- та теплопереносу у нанопористих середовищах цеолітів. На основі досліджуваної моделі розвинена теорія процесу адсорбції-десорбції вуглеводнів цеолітом ZSM-5 у умовах холодного пуску. Для експериментально реалізованої системи виконано розрахунок кривих прориву та концентраційних профілів для пропану та етану при пропусканні їх через цеолітний абсорбент.

Theoretical model describing the mass- and heat transfer in nanoporous media of zeolites is proposed. On the basis of the studied model, the theory of the adsorption-desorption of hydrocarbons by zeolite ZSM-5 under cold start conditions is developed. For the experimentally realized system, the calculation of breakthrough curves and concentration profiles for propane and ethane by passing them through a zeolite absorbent was performed.

Предложенная теоретическая модель, описывающая процессы массо- и теплопереноса в нанопористых средах цеолитов. На основе исследуемой модели развита теория процесса адсорбции-десорбции углеводородов цеолитом ZSM-5 в условиях холодного пуска. Для экспериментально реализованной системы выполнен расчет кривых прорыва и концентрационных профилей для пропана и этана при пропускании их через цеолитный абсорбент.

Ключові слова: цеоліт, нанопористе середовище, адсорбція, десорбція, масоперенесення.

Key words: zeolite, nanoporous media, adsorption, desorption, mass transfer.

Ключевые слова: цеолит, нанопористая среда, адсорбция, десорбция, массоперенос.

1. ВСТУП.

Розвиток сучасної промисловості нерозривно пов'язаний із збільшенням використання і переробки ресурсів. Це призвело до збільшення промислових викидів, особливо залишків виробництва у газоподібному вигляді. Основним джерелом антропогенного забруднення атмосфери є процеси виробництва енергії для транспорту і промисловості. У випадку забруднення вуглеводнями та їх відходами окремо слід виділити транспортний сектор, який є джерелом викидів що вносить найбільший внесок в глобальне потепління в наші дні [1].

Викиди вуглеводнів від бензинових двигунів є найбільш інтенсивними, в період холодного запуску двигуна. Ця обумовлено тим, що сучасні триходові каталізатори потребують час від 60 до 120 с для досягнення температури в межах від 200 до 300 ° С. Протягом цього періоду каталізатор не активний, а кількість вуглеводнів, що вивільняється, за експериментальними оцінками складає від 50% до 80% від загального

кількості використаного палива [2]. На даний час поки немає ефективної технічно реалізованої альтернативи для скорочення даного роду забруднювачів, тому мета дослідників в основному зосереджена на кількох різних підходах до вирішення цієї проблеми. Це насамперед: використання каталізаторів з електричним нагрівом, зміна технічних параметрів двигунів і найбільш перспективний напрям – застосування у триходових каталізаторах нанопористих неорганічних адсорбентів, які відомі як НС-пастки [3-5] або цеоліти [6-8].

Таким чином, постає складна як у експериментальному так і у теоретичному плані задача, що полягає у мінімізації внеску летких вуглеводнів у сумарну сукупність промислових викидів, оптимізацією роботи цеолітів. На даний час значна кількість експериментальних робіт присвячена застосування цеолітів ZSM-5 [3-8]. Проте слід зауважити, що теорії, яка б послідовно описувала процеси масо- та теплопереносу у таких нанопористих матеріалах поки що не існує. Основи теорії, яка описує процеси адсорбції та десорбції в цеолітах з моно нанопористим шаром було розвинено у працях [11, 12]. Проте для ефективного застосування її до реальних цеолітів її необхідно модифікувати.

В пропонованій роботі розвинена теорія циклічного процесу адсорбції-десорбції вуглеводнів у цеолітах зі змінним температурним режимом протягом періоду холодного запуску. Для експериментально реалізованого цеоліту [6] виконано розрахунки кривих прориву, циклів десорбції та концентраційних профілів для різних видів летких вуглеводнів. Крім того проаналізовано процес циклічної адсорбції вуглеводнів досліджуваному цеоліті, що дає можливість оптимізувати процес до його безпосереднього практичного застосування.

2. ТЕОРЕТИЧНА МЕТОДИКА

Розглядається процес масо- та теплопереносу через нанопористе середовище цеоліту ZSM-5 схематична структура, якого зображена на рисунку 1.

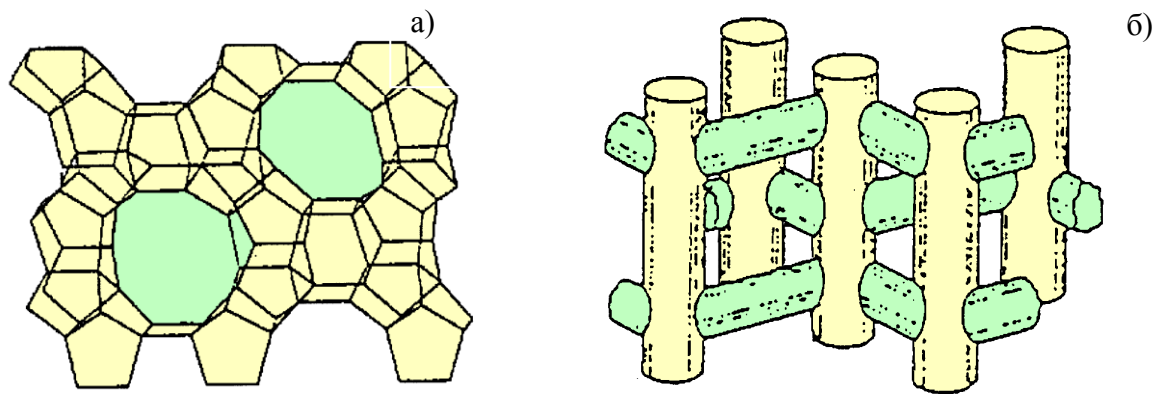


Рис. 1. Схематична структура цеоліту ZSM 5 а) та його каналів б).

Будемо уважати, що вздовж осі OZ (Рисунок 2) дослідного зразка неоднорідного нанопористого цеолітного каталізатора, довжиною l та радіуса R пропускається газ, початкова концентрація якого C_0 .

З урахуванням симетрії задачі, доцільно перейти до циліндричної системи координат, тоді рівняння масопереносу для концентрації газу $C = C(r, z, t)$ з урахуванням осьової та радіальної дисперсії набуває вигляду:

$$\varepsilon_p \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z} \left(\varepsilon_l D_z \frac{\partial C}{\partial z} - vC \right) - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \varepsilon_l D_r \frac{\partial C}{\partial r} \right) = - \frac{\rho_{abs} k_p (w^* - w)}{M_{abs}}, \quad (1)$$

де $\varepsilon_p, \varepsilon_l$ - коефіцієнти пористості усереднений та міжчастинкового середовища каталізатора відповідно; D_z, D_r - коефіцієнти дифузії у осьовому і радіальному напрямку відповідно; ρ_{abs} - густина абсорбенту, v - середня швидкість протікання газу через каталізатор, k_p - коефіцієнт міжчастинкового переносу, w^* - концентрація речовини на поверхні абсорбенту; M_{abs} - молярна маса абсорбованої речовини.

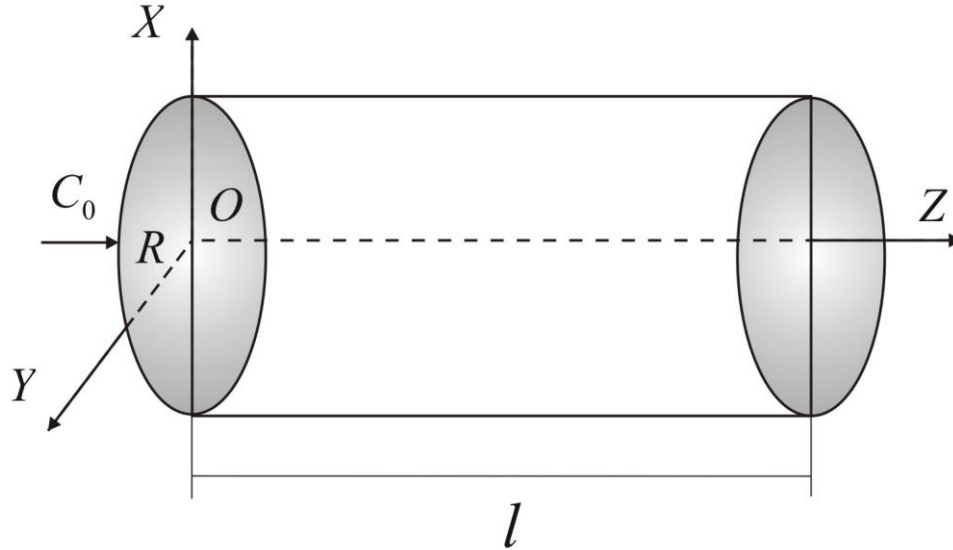


Рис. 2. Геометрична схема нанопористого зразка.

Як було показано в працях [13, 14], рівноважна адсорбційна здатність дифузії в цеолітах w з необхідною точністю описується моделлю лінійної рушійної сили (ЛРС), згідно якої:

$$\frac{\partial w}{\partial t} = k_p (w^* - w), \quad (2)$$

де залежність від температури T коефіцієнт масопереносу k_p визначається співвідношенням Ареніуса:

$$k_p = k_p^0 e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (3)$$

де

$$k_p = \frac{60 \varepsilon_p D_e}{d_p^2} \frac{C_0}{w^* \rho_{abs}}, \quad (4)$$

де d_p - ефективний діаметр абсорбованих частинок, E_a - енергія активації.

Оскільки процес адсорбції - десорбції не є ізотермічним, а необхідно описати умови теплового балансу досліджуваної системи. Необхідно описати такі умови теплового балансу: до газової фази, твердої фази і стінок реактора, що містить досліджуваний зразок. Тепловий баланс для газової фази описується виразом:

$$C_{vg} v \frac{\rho_g}{P_m M_g} \frac{\partial T_g}{\partial z} + \left(\varepsilon_p C_{vg} \frac{\rho_g}{P_m M_g} + \frac{\rho_{abs}}{P_m M_s} C_{ps} \right) \frac{\partial T_g}{\partial t} + P_m \frac{\partial v}{\partial z} + H_{TC} a_p (T_g - T_s) + \frac{4H_w}{D_B} (T_g - T_0) = 0, \quad (5)$$

тепловий баланс з твердою фазою:

$$\rho_{ap,s} \left(\frac{C_{ps}}{M_s} + \frac{C_{pa} w}{M_{ads}} \right) \frac{\partial T_s}{\partial t} + \frac{\rho_{ap,s}}{M_a} \Delta H_{ads} \frac{\partial w}{\partial t} - H_{TC} a_p (T_g - T_s) = 0, \quad (6)$$

тепловий баланс зі стінкою реактора:

$$-k_w \frac{\partial^2 T_w}{\partial z^2} + \rho_w C_{pw} \frac{\partial T_w}{\partial t} - \frac{4H_w D_B}{(D_B + W_T)^2 - D_B^2} (T_g - T_w) = 0, \quad (7)$$

де у виразах (4)-(6): C_{vg} - теплоємність газової фази при постійному об'ємі; $\rho_g, \rho_{ap,s}, \rho_w$ - густина газової фази, адсорбенту та матеріалу стінки реактора відповідно; M_g, M_s - молярна маса газу та адсорбенту відповідно; k_w - коефіцієнт теплопровідності стінок; C_{pw} - молярна теплоємність матеріалу стінок; H_{TC}, H_w - коефіцієнти теплопередачі від газової фази до адсорбенту та стінки реактора відповідно; D_B - діаметр досліджуваного зразка; W_T - товщина стінки реактора; ΔH_{ads} - теплота адсорбції; T_g, T_s, T_w - температура газової фази, адсорбенту та стінки реактора відповідно, P - тиск газів в установці з цеолітом. Крім того, для рівнянь (4)-(6) виконуються початкові:

$$\begin{cases} C(r, z, t)|_{\substack{z \rightarrow 0, \\ t \rightarrow 0}} = C_0; \\ C(r, z, t)|_{\substack{z \neq 0, \\ t \rightarrow 0}} = 0; \\ T(r, z, t)|_{\substack{z \rightarrow 0, \\ t \rightarrow 0}} = T_0, \end{cases} \quad (8)$$

та крайові умови:

$$\begin{cases} C(r, z, t)|_{z \rightarrow 0} = C_0; \\ \frac{\partial C(r, z, t)}{\partial z}|_{z=0} = 0; \\ \frac{\partial C(r, z, t)}{\partial z}|_{z=l} = 0; \\ T(r, z, t)|_{z \rightarrow 0} = T_0; \\ \frac{\partial T(r, z, t)}{\partial z}|_{z=0} = 0; \\ \frac{\partial T(r, z, t)}{\partial z}|_{z=l} = 0. \end{cases} \quad (9)$$

Як видно зі структури рівнянь (1)-(6), вони утворюють самоузгоджену систему, що описує тепловий баланс $T = T(z, t)$ та розподіл концентрації адсорбованої речовини $C = C(z, t)$ у системі. З урахуванням нелінійності системи рівнянь (1),(2), (5)-(7) її розв'язки будемо шукати з використанням методу скінченних різниць [].

Розв'язки системи (1),(2), (5)-(7) будемо шукати на рівномірній сітці:

$$\bar{\omega}_{hpr} = \bar{\omega}_h \times \bar{\omega}_p \times \bar{\omega}_r = \{(ih, jp, k\tau), i = 0, 1, \dots, N_1, j = 0, 1, \dots, N_2, k = 0, 1, \dots, N_3\} \quad (10)$$

де

$$\bar{\omega}_h = \{r_i = ih, i = 0, 1, \dots, N_1\}; \bar{\omega}_p = \{z_p = jp, j = 0, 1, \dots, N_2\}; \bar{\omega}_r = \{t_k = k\tau, k = 0, 1, \dots, N_3\}, \quad (11)$$

а

$$h = \frac{R}{N_1}; p = \frac{l}{N_2}; \tau = \frac{T}{N_3}. \quad (12)$$

Перша та друга похідні у рівняннях (1),(2), (5)-(7) апроксимуються згідно співвідношень :

$$\begin{aligned}
\frac{\partial C(r, z, t)}{\partial r} &\sim \frac{C^{(i+1,j,k)} - C^{(i,j,k)}}{h}; \quad \frac{\partial^2 C(r, z, t)}{\partial r^2} \sim \frac{C^{(i-1,j,k)} - 2C^{(i,j,k)} + C^{(i+1,j,k)}}{h^2}; \\
\frac{\partial C(z, t)}{\partial t} &\sim \frac{C^{(i,j,k+1)} - C^{(i,j,k)}}{\tau}; \quad \frac{\partial C(z, t)}{\partial z} \sim \frac{C^{(i,j+1,k)} - C^{(i,j,k)}}{p}; \\
\frac{\partial^2 C(z, t)}{\partial z^2} &\sim \frac{C^{(i,j-1,k)} - 2C^{(i,j,k)} + C^{(i,j+1,k)}}{p^2}; \\
\frac{\partial T_g}{\partial z} &\sim \frac{T_g^{(i,j+1,k)} - T_g^{(i,j,k)}}{p}; \quad \frac{\partial T_g}{\partial t} \sim \frac{T_g^{(i,j,k+1)} - T_g^{(i,j,k)}}{\tau}; \quad \frac{\partial T_s}{\partial t} \sim \frac{T_g^{(i,j,k+1)} - T_g^{(i,j,k)}}{\tau}; \\
\frac{\partial T_w}{\partial t} &\sim \frac{T_w^{(i,j,k+1)} - T_w^{(i,j,k)}}{\tau}; \quad \frac{\partial^2 T_w}{\partial z^2} \sim \frac{T_w^{(i,j-1,k)} - 2T_w^{(i,j,k)} + T_w^{(i,j+1,k)}}{p^2}; \\
\frac{\partial v}{\partial z} &\sim \frac{v^{(j+1)} - v^{(j)}}{p}; \quad \frac{\partial w}{\partial t} \sim \frac{w^{(k+1)} - w^{(k)}}{\tau}.
\end{aligned} \tag{13}$$

Початкові та крайові умови (8), (9) можуть бути апроксимовані як:

$$\begin{cases} C^{(i,0,k)} = C_0; \\ C^{(i,0,k)} = C^{(i,1,k)}; \\ C^{(i,N_2-1,k)} = C^{(i,N_2,k)}; \\ T^{(i,0,k)} = T_0; \\ T^{(i,0,k)} = T^{(i,1,k)}; \\ T^{(i,N_2-1,k)} = T^{(i,N_2,k)}. \end{cases} \tag{14}$$

Тепер розв'язок заданої задачі визначається розв'язками різничевої схеми:

$$\begin{cases} -\frac{\varepsilon_l D_r}{h^2} C^{(i-1,j,k)} + \left(-\frac{\varepsilon_p}{\tau} - \frac{2\varepsilon_l D_z}{p^2} - \frac{v^{(j)}}{p} + \frac{\varepsilon_l D_r}{hr_i} + \frac{2\varepsilon_l D_r}{h^2} \right) C^{(i,j,k)} - \frac{\varepsilon_l D_r}{h} \left(\frac{1}{h} + \frac{1}{r_i} \right) C^{(i+1,j,k)} + \\ + \frac{\varepsilon_l D_z}{p^2} C^{(i,j-1,k)} + \left(\frac{v^{(j)}}{p} + \frac{\varepsilon_l D_z}{p^2} \right) C^{(i,j+1,k)} + \varepsilon_p \frac{C^{(i,j,k+1)}}{\tau} = -\frac{\rho_{abs} k_p (w^* - w)}{M_{abs}} \\ \left(-C_{vg} v \frac{\rho_g}{p P_m M_g} + \frac{1}{\tau} \left(\varepsilon_p C_{vg} \frac{\rho_g}{P_m M_g} + \frac{\rho_{abs}}{P_m M_s} C_{ps} \right) + \frac{4H_w}{D_B} \right) T_g^{(i,j,k)} + C_{vg} v \frac{\rho_g}{p P_m M_g} T_g^{(i,j+1,k)} + \\ + \frac{1}{\tau} \left(\varepsilon_p C_{vg} \frac{\rho_g}{P_m M_g} + \frac{\rho_{abs}}{P_m M_s} C_{ps} \right) T_g^{(i,j,k+1)} = \frac{4H_w}{D_B} T_0 - P_m \frac{v^{(j+1)} - v^{(j)}}{p}; \\ - \left(\frac{\rho_{ap,s}}{\tau} \left(\frac{C_{ps}}{M_s} + \frac{C_{pa} w}{M_{ads}} \right) + H_{TC} a_p \right) T_g^{(i,j,k)} + \frac{\rho_{ap,s}}{\tau} \left(\frac{C_{ps}}{M_s} + \frac{C_{pa} w}{M_{ads}} \right) T_g^{(i,j,k+1)} + H_{TC} a_p T_s^{(i,j,k)} = \\ = -\frac{\rho_{ap,s}}{M_a} \Delta H_{ads} \frac{w^{(k+1)} - w^{(k)}}{\tau}; \\ - \frac{k_w}{p^2} T_w^{(i,j-1,k)} + \left(\frac{2k_w}{p^2} - \frac{\rho_w C_{pw}}{\tau} + \frac{4H_w D_B}{(D_B + W_T)^2 - D_B^2} \right) T_w^{(i,j,k)} - \frac{k_w}{p^2} T_w^{(i,j+1,k)} + \frac{\rho_w C_{pw}}{\tau} T_w^{(i,j,k+1)} - \\ - \frac{4H_w D_B}{(D_B + W_T)^2 - D_B^2} T_g^{(i,j,k)} = 0. \end{cases} \tag{15}$$

з урахуванням умов (14).

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На основі запропонованої теоретичної моделі виконувалися розрахунки ізотерм адсорбції вуглеводнів, кривих прориву, циклів десорбції. Безпосередні розрахунки виконувалися для експериментально досліджуваного нанопористого зразка [6] геометричні розміри якого: довжина - $l = 1,5 \cdot 10^{-2}$ м, радіус $R = 0,7 \cdot 10^{-2}$ м. Фізичні параметри цеоліту відомі з літератури [16-19].

На рисунку. 3. а, б, в приведено результати розрахунку адсорбційної ємності $\eta = C_{ads} / C_0$ досліджуваного зразка цеоліту ZSM-5 для різних алканів: метану (CH_4) (а), етану (C_2H_6) (б) та пропану (C_3H_8) (в). Розрахунки виконувались для різних температур середовища розміщення зразка: 25 °C; 50 °C; 75 °C; 100 °C. З рисунка 3. видно, що для усіх трьох газів інтенсивність адсорбції зростає з ростом температури, причому найбільш ефективною вона є для найбільш леткого метану. Слід зауважити, що оскільки масова частка метану у природному газі є найбільшою, то застосування цеоліту ZSM-5 в якості адсорбенту у каталізаторах двигунів, працюючих на такому виді палива є оптимальним варіантом.

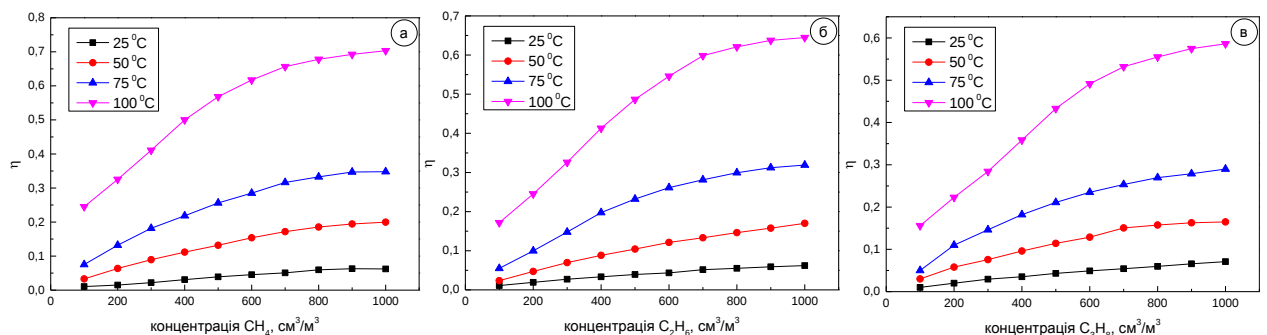


Рис. 3. Ізотерми адсорбції метану (а), етану (б), пропану (в) у цеоліті ZSM-5.

На рисунку 4 приведено результати розрахунку кривих прориву при температурі 100 °C для метану, етану та пропану. З рисунка 4 видно, що у в досліджуваному діапазоні часу залежності $\eta = C(t) / C_0$ для всіх газів зростають, виходячи на насичення для метану в околі точки $t_{CH_4} = 700$ с, етану - $t_{C_2H_6} = 800$ с, пропану - $t_{C_3H_8} = 1000$ с. Слід зауважити, що задані результати добре корелюють з експериментом [16, 17]. Таким чином можна зробити висновок про те, що цеоліт ZSM-5 має найбільшу адсорбційну ефективність для більш легких газів.

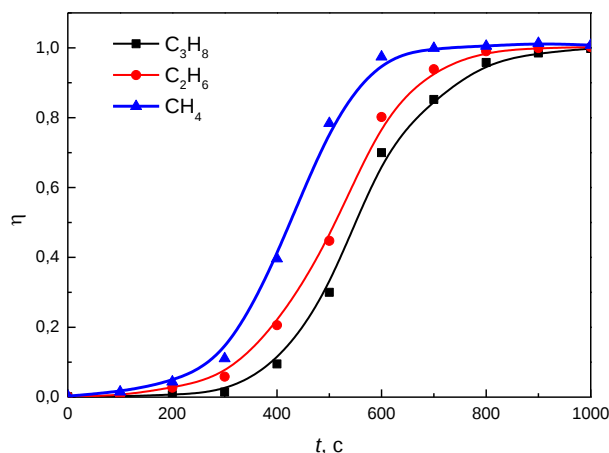


Рис. 4. Результати моделювання кривих прориву при температурі 100 °C для метану, етану та пропану.

4. ВИСНОВКИ

Досліджена теоретична модель адсорбції летких вуглеводнів у цеоліті ZSM-5. Для експериментально реалізованого цеоліту виконано розрахунки розрахунок кривих прориву, циклів десорбції та концентраційних профілів та виконано порівняння з експериментальними результатами. Показано, що розвинена теорія має високу універсальність й може бути застосованою для розрахунків та моделювання явищ масо- та теплопереносу в нанопористих структурах.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

REFERENCES

1. N. Unger, T.C. Bond, J.S. Wang, D.M. Koch, S. Menon, D.T. Shindell, S. Bauer, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **107**: 8(2010).
2. J. Park, S.J. Park, I. Nam, G.K. Yeo, J.K. Kil, Y.K. Youn, *Microporous Mesoporous Mater.*, **101**: 1-2(2007).
3. J. Szczygiel, B. Szyja, *J. Mol. Graphics Modell.*, **22**: 3(2004).
4. I. Hussain, J.O. Titiloye, *Microporous Mesoporous Mater.*, **85**: 2(2005).
5. G. Sastre, *Catal. Today*, **226**: 1(2014).
6. R. Krishna, J. M. Van Baten, *J. Phys. Chem. B*, **109**: 13(2008).
7. N. Katada, H. Tamagawa, M. Niwa, *Catal. Today*, **226**: 1(2014).
8. D. Bermúdez, G. Sastre, *Theor. Chem. Account.*, **226**: 1(2017).
9. C. J. Dawson, V. Kapko, M. F. Thorpe, M. D. Foster, M. M. J. Treacy, *J. Phys. Chem. C*, **116**: 30(2012).
10. G. Sastre J. D. Galeb, *Microporous Mesoporous Mater.*, **43**: 1(2001).
11. S. Leclerc, M. Petryk, D. Canet, J. Fraissard, *Catal. Today*, **187**: 1(2012).
12. M. Petryk, E. Vorobiev, *AIChE Journ.*, **59**: 12(2013).
13. M. Petryk, E. Vorobiev, *Comput. Chem. Eng.* **31**: 10(2007).
14. M. Petryk, S. Leclerc, D. Canet, I. Sergienko, V. Deineka, J. Fraissard, *J. Phys. Chem. C*, **119**: 47(2015).
15. A. A. Samarskii. *The Theory of Difference Schemes*. Marcel Dekker, New York, 2001, 762 p.
16. J. Mugge, H. Bosch, T. Reith, *Chem. Eng. Sci.*, **56**: 18(2001).
17. S. Brosillon, M.H. Manero, J.N. Foussard, *Environ. Sci. Technol.*, **35**: 17(2001).
18. E. Yoda, J.N. Kondo, K. Domen, *J. Phys. Chem. B*, **109**: 4(2005).
19. S. Giraudet, P. Pré, P. Le Cloirec, *Environ. Sci. Technol.*, **543**: 4(2009).