Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Факультет цифровых технологий и химического инжиниринга

Кафедра информационных компьютерных технологий

**ОТЧЕТ ПО ПРАКТИЧЕСКОЙ РАБОТЕ № 7**

**ПО КУРСУ**

**«ЦИФРОВОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ»:**

**«Решение прямой и обратной кинетической задачи для стационарной гетерогенно-каталитической реакции в mech optimiz»**

Ведущий преподаватель

Ст. преподаватель Скичко Е.А.

**СТУДЕНТ группы КС-20** Мелехин А.А.

**Москва**

**2024**

# **Задание**

1. Необходимо **записать модель окисления CO в виде файла .inp**. Для стадий адсорбции кинетическая константа должна рассчитываться с использованием коэффициента вероятности адсорбции. Для остальных стадий – через уравнения Аррениуса.
2. **Требуется создать конфигурационный файл mech\_optimiz и подобрать в этой программе для стадий 1-8 кинетические параметры в следующих диапазонах**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Номер стадии | A, 1/с (или б/р для sticking coefficient) | E, кДж/моль |
| 1 | 0 1 | 0 |
| 2 | 1e11 1e14 | 200 400 |
| 3 | 0 1 | 0 |
| 4 | 1e11 1e14 | 80 140 |
| 5 | 1e10 1e13 | 80 160 |
| 6 | 1e12 1e15 | 30 180 |
| 7 | 1e-3 0.6 | 0 |
| 8 | 5e10 1e13 | 20 150 |

Включить критерий термодинамической непротиворечивости при подборе.

1. Построить график конверсии реагента CO (эксперимент –точками, моделирование – линией без точек). Найти среднее значение абсолютной ошибки по конверсии CO.
2. Если средняя абсолютная ошибка более 20%, то необходимо увеличить диапазон поиска по значениям энергии активации реакций и повторить поиск. Снова выполнить пункт 3.
3. Сделать выводы по работе: для какой реакции, какие кинетические параметры подбирали, какое значение абсолютной ошибки по конверсии CO удалось достичь.

Плотность активных центров (Surface site density), кмоль/м2

|  |  |
| --- | --- |
| Rh | 2.77e-08 |

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Вариант | Длина реактора, мм | Диаметр реактора, мм | Катализатор | Feed (N2 до 100%) | | | **U, K** | mкат., г | SBET, м2/г |
| CO% | O2% | расход (STP), мл/мин |
| 14 | 130 | 16 | Rh | 4 | 2 | 500 | **620** | 0.2 | 80 |

Получены следующие данные эксперимента

|  |  |
| --- | --- |
| Температура, K | Конверсия CO, % |
| 620 | 1 |
| 640 | 3 |
| 660 | 7 |
| 680 | 26 |
| 690 | 50 |
| 695 | 90 |
| 700 | 99.9 |

U – см. по вариантам ниже.

Порозность катализатора 42%. Средний размер частиц 150 мкм.

Известен механизм окисления – L-H-типа с диссоциативной адсорбцией кислорода:

**Теоретическое обоснование решения**

**Катализ** – явление ускорения химической реакции в присутствии вещества – катализатора, который участвует в реакции, но не расходуется в ней.

**Гетерогенный катализ** - катализатор и участники реакции находятся в разных фазах, реакция происходит на границе раздела фаз.

**Стадии гетерогенной реакции:** адсорбция, поверхностная реакция, десорбция.

**Брутто-реакция** – суммарная реакция от реагентов до продуктов, запись которой не включает промежуточные вещества. Уравнения брутто-реакций можно получить путем сложения стадий реакции с необходимыми коэффициентами для исключения промежуточных веществ.

**Механизм реакции** – детальная последовательность шагов, приводящих к реакции (каталитическому циклу). Может быть несколько возможных механизмов у одной реакции.

**Гетерогенные катализаторы** – это обычно твердые вещества, металлы и их оксиды. К металлам, широко используемым в катализе относят благородные металлы (Pt, Pd, Rh, и, в меньшей степени – Au, Ru, Ir, Ag), переходные металлы (Ni, Со, Сu, Fe). Реагенты и продукты в гетерогенном катализе обычно находятся в газовой фазе, иногда – в жидкой. Гетерогенные катализаторы, как правило, имеют кристаллическую структуру и являются поликристаллами – то есть, их поверхность представлена различными кристаллографическими плоскостями. Кристаллы не идеальны и содержат различные дефекты.

Для константы скорости предложено несколько выражений. Одним из самых распространенных является **уравнение Аррениуса:**

Где:

- энергия активации

*R* - универсальная газовая постоянная. Если в , то R в и т.д.

*A* – предэкспоненциальный множитель. Имеет роль стерического (пространственного фактора), или числа соударений.

**уравнение Аррениуса(с беттой):**

**Правило Вант-Гоффа** – при увеличении температуры на каждые 10 градусов скорость гомогенной химической реакции увеличивается в 2 – 4 раза:

𝛾 – температурный коэффициент реакции.

**Исходные файлы (**[**ссылка на папку**](https://disk.yandex.ru/d/s-K02tNJ3IVnoQ)**)**

**mech.inp**

MATERIAL NICAT

SITE/RHODIUM/ SDEN/2.77e-09/

Rh(S) CO(S) O(S) CO2(S)

END

!ALIAS (S) Rh:1

THERMO ALL

300.0 1000.0 5000.0

O2 O 2 0 0 0 300.00 5000.00 1000.00 1

0.36122139E+01 0.74853166E-03-0.19820647E-06 0.33749008E-10-0.23907374E-14 2

-0.11978151E+04 0.36703307E+01 0.37837135E+01-0.30233634E-02 0.99492751E-05 3

-0.98189101E-08 0.33031825E-11-0.10638107E+04 0.36416345E+01 4

CO C 1O 1 0 0 300.00 5000.00 1000.00 1

0.30250781E+01 0.14426885E-02-0.56308278E-06 0.10185813E-09-0.69109516E-14 2

-0.14268350E+05 0.61082177E+01 0.32624517E+01 0.15119409E-02-0.38817552E-05 3

0.55819442E-08-0.24749512E-11-0.14310539E+05 0.48488970E+01 4

CO2 C 1O 2 0 0 300.00 5000.00 1000.00 1

0.44536228E+01 0.31401687E-02-0.12784105E-05 0.23939967E-09-0.16690332E-13 2

-0.48966961E+05-0.95539588E+00 0.22757246E+01 0.99220723E-02-0.10409113E-04 3

0.68666868E-08-0.21172801E-11-0.48373141E+05 0.10188488E+02 4

Rh(S) Rh 1 0 0 0 300.00 3000.00 1000.00 1

0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 2

0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 3

0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 4

END

REACTIONS KJOULES/MOLE

!#1

2Rh(S) + O2 => 2O(S) 0.5 0.0 0.0

STICK

!#2

2O(S) => 2Rh(S) + O2 7.631992e+20 0.000000e+00 9.920900e+01

!#3

Rh(S) + CO => CO(S) 0.5 0.0 0.0

STICK

!#4

CO(S) => Rh(S) + CO 3.564000e+21 0.000000e+00 4.682465e+02

!#5

O(S) + CO(S) => CO2(S) + Rh(S) 2.255694e-02 0.000000e+00 0.000000e+00

!#6

CO2(S) + Rh(S) => O(S) + CO(S) 2.611500e+16 0.000000e+00 3.411609e+01

!#7

Rh(S) + CO2 => CO2(S) 0.5 0.0 0.0

STICK

!#8

CO2(S) => Rh(S) + CO2 1.338647e+12 0.000000e+00 6.040960e+01

END

**gas.dat**

THERMO ALL

300.0 1000.0 5000.0

O2 O 2 0 0 0 300.00 5000.00 1000.00 1

0.36122139E+01 0.74853166E-03-0.19820647E-06 0.33749008E-10-0.23907374E-14 2

-0.11978151E+04 0.36703307E+01 0.37837135E+01-0.30233634E-02 0.99492751E-05 3

-0.98189101E-08 0.33031825E-11-0.10638107E+04 0.36416345E+01 4

CO C 1O 1 0 0 300.00 5000.00 1000.00 1

0.30250781E+01 0.14426885E-02-0.56308278E-06 0.10185813E-09-0.69109516E-14 2

-0.14268350E+05 0.61082177E+01 0.32624517E+01 0.15119409E-02-0.38817552E-05 3

0.55819442E-08-0.24749512E-11-0.14310539E+05 0.48488970E+01 4

CO2 C 1O 2 0 0 300.00 5000.00 1000.00 1

0.44536228E+01 0.31401687E-02-0.12784105E-05 0.23939967E-09-0.16690332E-13 2

-0.48966961E+05-0.95539588E+00 0.22757246E+01 0.99220723E-02-0.10409113E-04 3

0.68666868E-08-0.21172801E-11-0.48373141E+05 0.10188488E+02 4

N2 N 2 0 0 0 300.00 5000.00 1000.00 1

0.28532899E+01 0.16022128E-02-0.62936893E-06 0.11441022E-09-0.78057465E-14 2

-0.89008093E+03 0.63964897E+01 0.37044177E+01-0.14218753E-02 0.28670392E-05 3

-0.12028885E-08-0.13954677E-13-0.10640795E+04 0.22336285E+01 4

END

**thermo.dat**

THERMO

300.0 1000.0 5000.0

O2 O 2 0 0 0 300.00 5000.00 1000.00 1

0.36122139E+01 0.74853166E-03-0.19820647E-06 0.33749008E-10-0.23907374E-14 2

-0.11978151E+04 0.36703307E+01 0.37837135E+01-0.30233634E-02 0.99492751E-05 3

-0.98189101E-08 0.33031825E-11-0.10638107E+04 0.36416345E+01 4

CO C 1O 1 0 0 300.00 5000.00 1000.00 1

0.30250781E+01 0.14426885E-02-0.56308278E-06 0.10185813E-09-0.69109516E-14 2

-0.14268350E+05 0.61082177E+01 0.32624517E+01 0.15119409E-02-0.38817552E-05 3

0.55819442E-08-0.24749512E-11-0.14310539E+05 0.48488970E+01 4

CO2 C 1O 2 0 0 300.00 5000.00 1000.00 1

0.44536228E+01 0.31401687E-02-0.12784105E-05 0.23939967E-09-0.16690332E-13 2

-0.48966961E+05-0.95539588E+00 0.22757246E+01 0.99220723E-02-0.10409113E-04 3

0.68666868E-08-0.21172801E-11-0.48373141E+05 0.10188488E+02 4

N2 N 2 0 0 0 300.00 5000.00 1000.00 1

0.28532899E+01 0.16022128E-02-0.62936893E-06 0.11441022E-09-0.78057465E-14 2

-0.89008093E+03 0.63964897E+01 0.37044177E+01-0.14218753E-02 0.28670392E-05 3

-0.12028885E-08-0.13954677E-13-0.10640795E+04 0.22336285E+01 4

END

**mech.dat**

THERMO ALL

300.0 1000.0 5000.0

Rh(S) Rh 1 0 0 0 300.00 3000.00 1000.00 1

0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 2

0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 3

0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 4

END

**mech-tc.txt**

THERMCON 1e+05

620 700

2 3D 0 0 0

1 1

3 1

5 1

7 1

**config.txt**

RKP

0 12 0.01 config.txt gas.dat mech.inp 16 44 20 28 50 20 120

CASE CSTRCASCADE 1 Honeycomb 1D 1 CO O2 CO2 0.04 0.02 0.0 N2 0.13 0.016 2.77e-08 Rh(S) 1.0 1.04466E-05 6.12E+05 0.42 70 70 150

CONVERSION\_molar\_conc\_e 1 620 1

CONVERSION\_molar\_conc\_e 1 640 3

CONVERSION\_molar\_conc\_e 1 660 7

CONVERSION\_molar\_conc\_e 1 680 26

CONVERSION\_molar\_conc\_e 1 690 50

CONVERSION\_molar\_conc\_e 1 695 90

CONVERSION\_molar\_conc\_e 1 700 99.9

ENTROPY\_PRODUCTION 1

y y n

CHECK\_LIMITATIONS\_LEVEL 0

ADDEQUATIONS dVdVr

UNITS E KJOULES/MOLE

PARAMETERS

1 y n n 0 0 0

0 1

2 y n y 0 0 0

1e11 1e14

200 400

3 y n n 0 0 0

0 1

4 y n y 0 0 0

1e11 1e14

80 140

5 y n y 0 0 0

1e10 1e13

80 140

6 y n y 0 0 0

1e12 1e15

30 180

7 y n n 0 0 0

1e-3 0.6

8 y n y 0 0 0

5e10 1e13

20 150

**Результаты расчетов (criteria.txt)**

iteration 1

sum residuals = 2321.36 td\_part = 3.99502e-10 entr\_prod\_react = 0.00170194 -entr\_change\_external = 0.00169946 entr\_part\_total = 0.0190726 all\_converged = true fitness = 2321.36

iteration 2

sum residuals = 204.704 td\_part = 5.77048e-11 entr\_prod\_react = 0.00984818 -entr\_change\_external = 0.00981612 entr\_part\_total = 5.75441 all\_converged = true fitness = 204.704

iteration 4

sum residuals = 78.8453 td\_part = 5.78173e-11 entr\_prod\_react = 0.0108289 -entr\_change\_external = 0.01079 entr\_part\_total = 8.33078 all\_converged = true fitness = 78.8453

iteration 6

sum residuals = 76.5024 td\_part = 2.13442e-12 entr\_prod\_react = 0.0109242 -entr\_change\_external = 0.0108879 entr\_part\_total = 7.46275 all\_converged = true fitness = 76.5024

iteration 7

sum residuals = 52.6047 td\_part = 2.96953e-10 entr\_prod\_react = 0.0136472 -entr\_change\_external = 0.013584 entr\_part\_total = 15.9877 all\_converged = true fitness = 52.6047

iteration 8

sum residuals = 19.4493 td\_part = 5.86249e-11 entr\_prod\_react = 0.0127687 -entr\_change\_external = 0.0127075 entr\_part\_total = 15.305 all\_converged = true fitness = 19.4493

iteration 10

sum residuals = 19.4377 td\_part = 2.49814e-11 entr\_prod\_react = 0.0124198 -entr\_change\_external = 0.0123666 entr\_part\_total = 11.9183 all\_converged = true fitness = 19.4377

iteration 12

sum residuals = 16.6922 td\_part = 5.93033e-11 entr\_prod\_react = 0.0117015 -entr\_change\_external = 0.0116581 entr\_part\_total = 9.35633 all\_converged = true fitness = 16.6922

iteration 17

sum residuals = 11.8089 td\_part = 5.78743e-11 entr\_prod\_react = 0.0118746 -entr\_change\_external = 0.011833 entr\_part\_total = 8.66762 all\_converged = true fitness = 11.8089

**Вывод:** в результате работы mech\_optimiz удалось достичь абсолютной ошибки: 19,2919. Для реакции

Были подобраны следующие кинетические параметры: sum residuals = 11.8089 td\_part = 5.78743e-11 entr\_prod\_react = 0.0118746 -entr\_change\_external = 0.011833 entr\_part\_total = 8.66762 all\_converged = true fitness = 11.8089