

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕХОДНЫХ РЕЖИМОВ НА ПОРИСТОМ ЗЕРНЕ КАТАЛИЗАТОРА

Ю.Ш.Матрос, В.А.Кириллов, В.П.Гаевой.

Для расчета нестационарных процессов в неподвижном слое катализатора необходимо знать особенности переходных режимов на пористом зерне. В настоящей работе проводится их исследование для квазистационарных процессов, при которых изменение состава реакционной смеси и температуры не нарушает стационарности между состоянием катализатора и составом реакционной смеси.

Математическое описание переходных режимов для пористого квазигомогенного зерна при протекании одной необратимой реакции первого порядка имеет вид:

$$\frac{\partial^2 C_3}{\partial \varrho^2} + \frac{\rho}{\varrho} \frac{\partial C_3}{\partial \varrho} - \varphi^2 C_3 = \frac{\partial C_3}{\partial F_0}, \quad /1a/$$

$$\frac{\partial^2 \theta_3}{\partial \varrho^2} + \frac{\rho}{\varrho} \frac{\partial \theta_3}{\partial \varrho} + \varphi^2 \varphi \Delta \theta_{ad} C_3 e^{\frac{\theta_3}{1+b\theta_3}} = \frac{\varphi \gamma}{E_3} \frac{\partial \theta_3}{\partial F_0}, \quad /1б/$$

где

$$\varrho = \frac{r}{R_0}; \quad \varphi = R_0 \sqrt{\frac{K}{D_{3\varphi}}}; \quad F_0 = \frac{D_{3\varphi} t}{E_3 R_0^2}; \quad \gamma = \frac{C_3 + E_3 C_p}{C_p};$$

$$\varphi = \frac{D_{3\varphi} C_p}{\lambda_{3\varphi}}; \quad \theta_3 = \frac{T_3 - T_0}{\frac{RT_0^2}{E}}; \quad \Delta \theta_{ad} = \frac{\Delta T_{ad}}{\frac{RT_0^2}{E}}; \quad \Delta T_{ad} = \frac{q C_0}{C_p}, \quad b = \frac{RT_0}{E};$$

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{E}{RT_0}\right);$$

C_3 - концентрация реагирующего компонента в зерне катализатора; $P=2$ - для шара, $P=1$ - для цилиндра, $P=0$ - для пластинки; K_0 - предэкспоненциальный множитель; R - универсальная газовая постоянная; C_0 - концентрация реагирующего компонента в потоке в стационарном режиме; E_3 - пористость зерна; R_0 - радиус шара, цилиндра или половина толщины пластинки; r - текущая координата зерна; $D_{3\varphi}$ - эффективный коэффициент диффузии; $\lambda_{3\varphi}$ - теплопроводность зерна; t - время; C_k и C_p - теплоемкости зерна и реакционной смеси соответственно; T_3 - температура в зерне катализатора; T_0 - температура в потоке; E - энергия активации; q - тепловой эффект реакции.

На переходные режимы в общем случае влияют процессы, протекающие внутри пористого зерна катализатора, и гидродинамическая обстановка вокруг частицы. Из модели отрывных течений [1] следует, что при обтекании отдельного зерна катализатора, находящегося в неподвижном слое, имеет место отрыв потока, в результате чего в окрестности точек контактов зерен образуется так называемая непроточная зона.

Звиду интенсивных пульсаций газа в непроточной зоне, последнюю часто можно представить в виде объема идеального перемешивания. Массообмен между потоком газа и непроточной зоной определяется коэффициентами обмена β_{12} . Оценим влияние непроточных зон на переходные режимы в зерне катализатора. Для этого рассмотрим нестационарный изотермический процесс на пористой пластинке в предположении, что непроточная зона равномерно распределена вдоль ее наружной поверхности. Это позволит нам значительно упростить анализ математического описания и определить области существенного влияния непроточных зон на динамику исследуемой системы. Так как в действительности непроточная зона омывает лишь часть внешней поверхности зерна, то полученные ниже оценки скажутся излишне жесткими.

Граничные и начальные условия в этом случае имеют вид:

$$\varrho = 1: Bi_{12} \frac{S_{12}}{S_{23}} \frac{V_3 \epsilon_3}{V_2} (C_1 - C_2) - Bi_{23} \frac{V_3 \epsilon_3}{V_2} (C_2 - C_3) = \frac{\partial C_2}{\partial \varrho}, \quad /2a/$$

$$\frac{\partial C_3}{\partial \varrho} = Bi_{23} (C_2 - C_3), \quad /2б/$$

где C_1 и C_2 - концентрации реагирующего компонента в проточной и непроточной зонах соответственно.

$$\varrho = 0: \frac{\partial C_3}{\partial \varrho} = 0; \quad /2в/$$

$$t \leq 0 \quad C_3 = C_2 = 0; \quad t > 0 \quad C_1 = C_0 = \text{const}; \quad /3/$$

$$Bi_{12} = \frac{\beta_{12} R_0}{D_{\text{эф}}}; \quad Bi_{23} = \frac{\beta_{23} R_0}{D_{\text{эф}}}. \quad /3а/$$

Здесь β_{23} - коэффициент массообмена между непроточной зоной и наружной поверхностью пластины; $\frac{S_{12}}{S_{23}}$ - отношение поверхностей обмена между потоком и зоной (S_{12}) и поверхностью пластины (S_{23}); $\frac{V_3}{V_2}$ - отношение объема зерна к объему непроточной зоны.

Решение уравнения /1/ с учетом /2а, 2б/ и /3/ в изображениях /после преобразования их по Лапласу/ запишется так:

$$\bar{C}_3(\varrho) = \frac{C_0 Bi_{23} Bi_{12} \frac{S_{12}}{S_{23}} \frac{V_3 \epsilon_3}{V_2}}{s \left[(s + Bi_{23} \frac{V_3 \epsilon_3}{V_2} + Bi_{12} \frac{S_{12}}{S_{23}} \frac{V_3 \epsilon_3}{V_2}) \sqrt{s + \varphi^2} \operatorname{sh} \sqrt{s + \varphi^2} + \right.} \\ \left. \cdot \operatorname{ch}(\sqrt{s + \varphi^2} \varrho) \right. \\ \left. + Bi_{23} \operatorname{ch} \sqrt{s + \varphi^2} \right) - \frac{V_3 \epsilon_3}{V_2} Bi_{23}^2 \operatorname{ch} \sqrt{s + \varphi^2} \quad /4/$$

Проинтегрировав по ϱ полученное выражение, найдем изображение от средней концентрации $\bar{C}_{\text{ср}}$ в пластинке при наличии непроточных зон у ее внешней поверхности. Оригинал этого выражения имеет вид:

$$\bar{C}_{ср}(F_0) = C_0 \left\{ \frac{\eta}{\frac{\varphi^2}{S_{10}} \eta + 1} + \sum_{n=1}^{\infty} A_n \frac{\sin \mu_n}{\mu_n} \exp[-(\mu_n^2 + \varphi^2) F_0] \right\},$$

где $\eta = \frac{th \varphi}{\varphi}$ - степень использования внутренней поверхности катализатора,

$Bi_0 = 1: \left(\frac{1}{Bi_{23}} + \frac{S_{23}}{S_{12}} \frac{1}{Bi_{12}} \right)$ - критерий Био, определяющий общий стационарный поток вещества к внешней поверхности пластинки из потока в свободном объеме слоя. Значения μ_n являются корнями уравнения

$$Bi_{23} \left(Bi_{12} \frac{S_{12}}{S_{23}} \frac{V_3 \epsilon_3}{V_2} - \mu^2 - \varphi^2 \right) ctg \mu = \left(Bi_{12} \frac{S_{12}}{S_{23}} \frac{V_3 \epsilon_3}{V_2} - \mu^2 - \varphi^2 + Bi_{23} \frac{V_3 \epsilon_3}{V_2} \right) \mu, \quad /6/$$

а величина A_n определяется выражением:

$$\frac{1}{A_n} = - \frac{\mu_n^2 + \varphi^2}{Bi_{23} Bi_{12} \frac{S_{12}}{S_{23}} \frac{V_3 \epsilon_3}{V_2}} \left[\frac{1}{2} \frac{Bi_{23}}{\mu_n^2} \left(Bi_{12} \frac{S_{12}}{S_{23}} \frac{V_3 \epsilon_3}{V_2} - \mu_n^2 - \varphi^2 \right) \times \right. \\ \left. \times \left(\frac{\mu_n + \cos \mu_n \sin \mu_n}{\sin \mu_n} \right) + \cos \mu_n - \mu_n \cos \mu_n \right]. \quad /7/$$

Из решения /5/ видно, что объем непроточных зон не влияет на стационарный режим в исследуемой системе. Оценить же их влияние на переходные режимы можно непосредственно из /5/ или по величине первой производной по S при $S = 0$ из выражения /4/. Оказалось, что это влияние несущественно, если

$$\frac{V_2}{V_3 \epsilon_3} \leq 0,1 \frac{(Bi_{23} + Bi_{12} \frac{S_{12}}{S_{23}}) \left(\frac{2\varphi th \varphi}{Bi_{23}} + 1 - 2\varphi \operatorname{cosech} 2\varphi \right) - (1 - 2\varphi \operatorname{cosech} 2\varphi) Bi_{23}}{2\varphi^2 \left(\frac{\varphi th \varphi}{Bi_{23}} + 1 \right)} \quad /8/$$

При $\varphi \leq 0,4$ вместо /8/ можно записать

$$\frac{V_2}{V_3 \epsilon_3} \leq 0,1 \frac{Bi_{23} + Bi_{12} \frac{S_{12}}{S_{23}}}{Bi_{23} + \varphi^2}. \quad /8a/$$

Если же $\varphi \gg 5$, то

$$\frac{V_2}{V_3 \epsilon_3} \leq 0,1 \frac{2\varphi \left(Bi_{23} \frac{S_{12}}{S_{23}} + Bi_{23} \right) + Bi_{23} Bi_{12} \frac{S_{12}}{S_{23}}}{2\varphi^2 (\varphi + Bi_{23})}. \quad /8b/$$

Из /8a/ видно, что при протекании нестационарных изотермических процессов в области, соответствующей в стационарном режиме кинетической, непроточные зоны в слое катализатора могут оказывать существенное влияние на динамику процесса, особенно при малых Bi_{12} . При повышении активности катализатора, увеличении размеров зерна и уменьшении коэффициента эффективной диффузии влияние непроточных зон усиливается /см.8б/. Этот факт можно объяснить тем обстоятельством, что при сравнительно больших φ химическое взаимодействие происходит практически полностью на малой толщине зерна катализатора, а в остальной ее части присутствуют только продукты реакции. Поэтому на инерционные свойства системы оказывает влияние не весь свободный объем зерна,

как это было при $\varphi < 0,4$, а лишь небольшая его часть.

Можно получить оценки и для неизотермического зерна при $\varphi < 0,4$. В этом случае концентрация внутри зерна практически не зависит от координаты. Кроме того, при небольших перепадах температуры внутри зерна уравнение /1а/ можно линеаризовать и получить решение, аналогичное /5/. Оказалось, что влиянием непроточных зон на динамику исследуемой системы можно пренебречь, если

$$\frac{V_2 C_p}{V_3 (C_k + \epsilon_3 C_p)} \leq 0,1 \frac{Bi_{23T} + Bi_{12T} \frac{S_{12}}{S_{23}}}{Bi_{23T} - \varphi_T^2}, \quad /9/$$

где

$$\varphi_T^2 = \varphi^2 \Delta \theta_{ad} \varphi; \quad Bi_{23T} = \frac{\beta_{23} R_0}{\lambda_{\text{эф}}} C_p; \quad Bi_{12T} = \frac{\beta_{12} R_0}{\lambda_{\text{эф}}} C_p. \quad /10/$$

Так как $C_k \gg C_p$, то из /9/ видно, что при проведении газофазного процесса под атмосферным давлением непроточные зоны не оказывают практически никакого влияния на переходные режимы в связи с тем, что динамика системы целиком определяется теплоемкостью катализатора.

Аналитическое решение системы /1а-1б/ затруднительно. Поэтому нами был проведен численный анализ ее на ЦЕМ Минск - 2 методом прогонки [2]. Основные выводы, которые при этом были получены, сводятся к следующему:

1. Массоёмкость зерна, определяемая величиной свободного объема зерна относительно его общего объема (ϵ_3), не оказывает практически никакого влияния на динамические характеристики системы при $\varphi < 0,4$, если

$$\frac{\varphi \gamma}{\epsilon_3} \geq 30-40. \quad /11/$$

В этом случае можно опустить производную по времени в уравнении /1а/

2. Внешний массо- и теплообмен. Переходные режимы практически не чувствительны к коэффициентам внешнего обмена при

$$Bi_M \geq 200; \quad Bi_T \geq 200. \quad /12/$$

Если же

$$Bi_T \leq 0,2 \quad /13а/$$

и

$$\varphi_T^2 \exp\left(\frac{\theta_{\max}}{1 + b\theta_{\max}}\right) \leq 0,1, \quad /13б/$$

то переходные режимы не чувствительны к внутреннему теплообмену.

θ_{\max} - максимальное значение температуры в нестационарном режиме. При выполнении условий /13а,б/ градиенты температур внутри зерна катализатора довольно малы, и его можно представить в виде объема идеального смешения по теплу. Важно отметить, что чувствительность динамики зерна к внешнему обмену тем меньше, чем меньше величина φ , определяющая интенсивность теплообмена внутри зерна катализатора.

Поэтому при малых φ_T неравенство /12/ становится излишне жестким. В этом случае удобнее пользоваться величиной $\frac{Bi_T}{\varphi_T th \varphi_T}$. Расчеты, проведенные при разных значениях этого отношения, показали, что переходные режимы практически не чувствительны к внешнему теплообмену при

$$\frac{Bi_T}{\varphi_T th \varphi_T} \gg 100. \quad /14/$$

3. Неравнодоступность внешней поверхности зерна катализатора учитывается только при невыполнении неравенства /13б/, так как в этом случае по зерну катализатора в нестационарном режиме имеются перепады температур.

Проиллюстрируем полученные выводы на примере пятислойного реактора окисления SO_2 в SO_3 .

Безразмерные параметры для этого процесса имеют значения, приведенные в таб. 1 и 2.

Т а б л и ц а 1

Re	Bi_M	Bi_T	γ	φ	$\varphi\gamma/\epsilon_3$
180-200	90-110	1,00-1,1	760	0,0166	25,2

Т а б л и ц а 2

№ слоя	1	2	3	4	5
φ	2,5-1,5	1,5-0,9	0,7-0,5	0,4-0,2	0,2-0,12
φ_T	0,98-0,5	0,28-0,15	0,08-0,09	0,08-0,04	0,08-0,04
$\frac{Bi_T}{\varphi_T th \varphi_T}$	1,68-4,6	4,4-13	62-130	165-650	165-650

На основании этих данных можно сделать такие предварительные выводы о влиянии приведенных параметров на переходной режим в зерне катализатора.

1. Массоёмкость зерна катализатора не будет оказывать скольконибудь существенного влияния на динамику, особенно для первых трех слоев, поскольку $\frac{\varphi\gamma}{\epsilon_3} \approx 30$.

2. Переходные режимы практически не чувствительны к внешнему обмену, так как $Bi_M > 100$. Влияние внешнего теплообмена будет значительным: Кроме того, на процессы в зернах катализатора, находящихся в первом слое, может влиять неравнодоступность внешней поверхности, особенно при больших величинах возмущений.

3. Поскольку инерционностью массопереноса в пористом зерне катализатора можно пренебречь, нас будет прежде всего интересовать

влияние теплопереноса на переходные режимы. Из табл. 2 видно, что для зерен катализатора, находящихся в первом слое, влияние процессов переноса тепла внутри пористого зерна будет значительным $\psi_T \approx 0,98-0,5/$. Это связано с тем, что в переходном режиме могут появляться значительные градиенты температур по зерну катализатора. Для второго слоя $\psi_T \approx 0,2$. Из этого следует, что влияние внутреннего теплопереноса будет здесь менее существенным. Для всех последующих слоев ψ_T довольно малы. Это указывает на то, что градиентами температур по зерну можно пренебречь и при расчете переходных режимов рассматривать их как объем идеального смешения.

4. Отношение $\frac{Bi_T}{\psi_T t h \psi_T}$, определяющее разность температур между потоком и зерном для всех слоев катализатора, приведено в табл.2. Из этих данных видно, что для зерен катализатора, находящихся во втором и особенно в первом слоях, величина перепадов температур довольно значительна, и поэтому необходим учет внешнего обмена. Для 4-го и 5-го слоев температура и концентрация в потоке практически равна температурам и концентрациям на боковой поверхности катализатора. Поэтому чувствительность переходных режимов к внешнему обмену можно пренебречь.

Для проверки полученных выводов были рассчитаны переходные режимы на зернах катализатора, находящихся в пяти слоях реактора. Для этого система уравнений /1а - 2б/ была решена методом прогонки [2] на ЦВМ "Минск-2". Скорость химической реакции определялась по уравнению Борескова-Иванова, полученному для катализатора БАВ в кинетической области [3].

Приведем некоторые результаты проделанного анализа.

а/ Массоёмкость зерна катализатора определяется его пористостью. Расчеты показали, что чувствительность переходных режимов к этой величине, изменяющейся в пределах $\epsilon_3 = 0,4 - 0,6$, довольно мала. Этот факт подтвердил ранее сделанное предположение о практической безинерционности процессов массопереноса.

б/ Влияние обмена хорошо видно из рис. 1. Расчеты были проделаны при варьировании коэффициента теплообмена в пределах $0,01-10 \frac{\text{ккал}}{\text{м}^2 \text{сек}^\circ\text{C}}$. На этом графике представлены результаты расчетов для второго слоя.

По оси ординат отложено выражение $\ln \left[1 - \frac{T(t) - T_{2c}}{T_{1c} - T_{2c}} \right]$, где $T(t)$ - текущее значение температуры, а T_{1c} и T_{2c} - температуры, соответствующие стационарным режимам, по оси абсцисс время в секундах. Значительное расхождение линий, соответствующих разным коэффициентам теплообмена на рис.1 указывает на существенное влияние процессов внешнего переноса на переходной режим в этом слое. Расчеты, проведенные аналогичным образом для зерен катализатора, находящихся в последующих слоях реактора показали, что влияние внешнего теплооб-

мена на инерционные свойства зерна с ростом порядкового номера слоя уменьшается. Это связано с уменьшением скорости химического превращения и величины перепадов температур между наружной поверхностью зерна и газовым потоком.

в/ Процессы внутри зерна. При проведении анализа переходных режимов коэффициент эффективной диффузии варьировался в пределах

0,05 - 0,1 см²/сек, а коэффициент теплопроводности $\lambda_{эф} = (0,75 - 1,5) 10^{-4} \frac{\text{ккал}}{\text{м} \cdot \text{сек} \cdot ^\circ\text{C}}$

Была получена довольно слабая чувствительность переходных режимов к $D_{эф}$. Чувствительность к $\lambda_{эф}$ несколько выше.

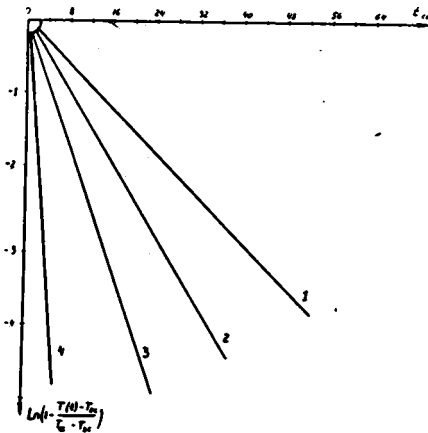


Рис. 1

• Влияние коэффициентов теплообмена на переходные режимы в зерне катализатора. Второй слой реактора. Условия:

$$T_0 = 500 \rightarrow 505^\circ \text{C}; X_3 = 0,6 \quad Q_{SO_2} = 0,6, \lambda_3 = 1 - \frac{C_3}{C_0}$$

$$1 - 0,01, \quad 2 - 0,033, \quad 3 - 0,66, \quad 4 - 10 \frac{\text{ккал}}{\text{м}^2 \cdot \text{сек} \cdot ^\circ\text{C}}$$

На рис. 2 представлены некоторые результаты расчетов переходных режимов на зерне для второго слоя. Из этого рисунка видно, что величина перепадов температур между центром зерна, его боковой поверхностью и потоком в переходном режиме значительно больше, чем в стационарном. В связи с влиянием внешнего обмена изменение температуры на боковой поверхности зерна происходит довольно медленно. Поэтому и перепады температур внутри зерна невелики, и последнее можно рассматривать в виде объема идеального смешения по теплу.

Результаты, полученные в этой работе, могут быть использованы при построении знаковой модели переходных режимов в неподвижном слое катализатора.

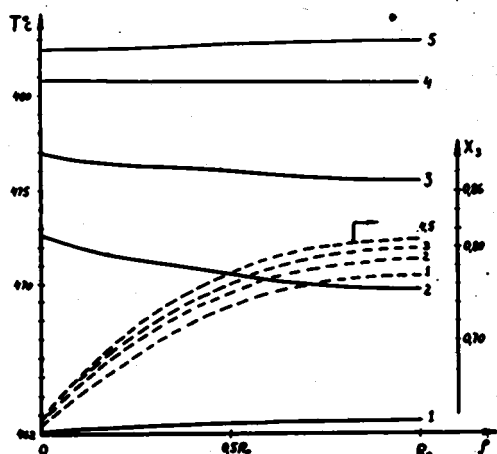


Рис. 2

Переходной режим на зерне катализатора. Профили температур и степеней превращения, второй слой реактора. Условия:

$$T_0 = 460 \longrightarrow 480^\circ\text{C}; X_3 = 0,6; \lambda_3 = 1 - \frac{C_3}{C_0}$$

1 - $t = 0$ сек; 2 - $t = 5$ сек; 3 - 10 сек; 4 - 20 сек;
5 - 35 сек.

Поступила в редакцию 16.2.1970 г

Л и т е р а т у р а

1. М.А.Лаврентьев, Вариационный метод в краевых задачах для систем уравнений эллиптического типа, М., АН СССР, 1962.

2. В.А.Кузин, Всесоюзная конференция по химическим реакторам, Новосибирск, РИО АН СССР, 1965, 3, 471.

3. Г.К.Боресков, Р.А.Буянов, Л.А.Иванов; Кинетика и катализ, 8, 1967, 153.