

НЕСТАЦИОНАРНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ПОРИСТОМ ЗЕРНЕ КАТАЛИЗАТОРА С БИДИСПЕРСНОЙ СТРУКТУРОЙ

Ю.Ш.Матрос, В.А.Кириллов.

Для того, чтобы кинетическая модель нестационарных процессов, определяющая скорость химического превращения на внутренней поверхности катализатора, входила в модель нестационарных процессов на одном пористом зерне катализатора как составная часть, необходимо, чтобы параметры, характеризующие тепло- и массоперенос внутри зерна не зависели от наличия или отсутствия химического превращения или условий проведения процесса /например, в стационарном или в нестационарном режиме/.

В настоящей работе будет построена модель нестационарных процессов в пористом зерне катализатора с бидисперсной структурой и исследованы ее основные свойства. Для простоты рассуждений будет рассмотрен изотермический процесс при протекании одной необратимой реакции первого порядка. Кроме того, предполагается, что влияние состава реакционной смеси на коэффициент диффузии незначительно, объемом реакционной смеси в процессе химического превращения не изменяется и, наконец, состояние внутренней поверхности катализатора в любой момент времени однозначно определяется составом и температурой газовой фазы.

I. Тупиковая пора

Математическое описание в безразмерной форме нестационарных процессов в тупиковой поре, представляющей собой круглый капилляр, один конец которого непроницаем, а второй - устье - соединяется с транспортной порой /например, капилляром/ имеет вид:

$$\frac{\partial^2 C}{\partial \xi^2} = \psi_r^2 C + \frac{\partial C}{\partial F_0}, \quad /I/$$

$$0 \leq \xi \leq 1; F_0 \geq 0.$$

Начальные и граничные условия:

$$C(0, \xi) = 0; \quad /Ia/$$

$$C(F_0, 0) = C_{tr}; \quad /Ib/$$

$$\frac{\partial C(F_0, 1)}{\partial \xi} = 0; \quad /Iv/$$

$$\psi_r = L_T \sqrt{\frac{4k}{d_T D_T}}; \quad \xi = \frac{l_T}{L_T}; \quad F_0 = \frac{D_T t}{L_T^2},$$

где D_T - коэффициент диффузии в тупиковой поре; l_T - координата

длины тупиковой поры, а L_T - ее общая длина; t - время; d_T - диаметр поры; k - константа скорости реакции, отнесенная к единице внутренней поверхности катализатора; C - концентрация реагирующего компонента, а C_{TP} - его концентрация в устье тупиковой поры; ψ_T - параметр Тиле для тупиковой поры, определяющий степень использования ее внутренней поверхности в стационарном режиме; F_0 - критерий Фурье.

Преобразуем по Лапласу уравнение /1/ с учетом /1а/:

$$\frac{d^2 \bar{C}}{d\xi^2} = (\psi_T^2 + S) \bar{C}, \quad /2/$$

где S - переменная Лапласа, соответствующая переменной Фурье, а \bar{C} - изображение C . /В дальнейшем мы будем всегда обозначать $\bar{X} \rightarrow X(t)$, где X - любая переменная, зависящая от времени/.

Решение уравнения /2/ с учетом /1б/ и /1в/ имеет вид:

$$\bar{C} = \bar{C}_{TP} \frac{\text{ch}[\sqrt{\psi_T^2 + S} \cdot (1 - \xi)]}{\text{ch}(\sqrt{\psi_T^2 + S})} \quad /3/$$

В стационарном режиме

$$C = C_{TP} \frac{\text{ch}[\psi_T (1 - \xi)]}{\text{ch}[\psi_T]}, \quad /4/$$

$$\eta = \frac{\text{th} \psi_T}{\psi_T}, \quad /5/$$

где η - степень использования внутренней поверхности тупиковых пор. Для встречающихся на практике случаев величина параметра $\psi_T \ll 1$, и поэтому $\eta \approx 1$. Это означает, что в стационарном режиме концентрация во всем объеме тупиковой поры равна концентрации в ее устье /транспортной поре/. Количество же реагирующего компонента, поступающего в тупиковую пору, определяемое из /4/ при $\psi_T \ll 1$, равно

$$G = C_{TP} S_T k = C_{TP} K V_T, \quad /6/$$

где S_T - общая внутренняя поверхность тупиковой поры, K - константа скорости, отнесенная к единице объема, V_T - объем этой поры.

О поведении исследуемой системы в нестационарном режиме можно однозначно судить по ее амплитудно-фазово-частотным характеристикам, /АФЧХ/ определяемым из решения /3/.

Предположим, что нам удалось создать такие условия в устье тупиковой поры, что концентрация здесь изменяется по закону $C(F_0, 0) = C_{TP}^* + \Delta C_{TP} \sin(\omega t)$, причем $\Delta C_{TP} \ll C_{TP}^*$ / C_{TP}^* и C_{TP} - постоянные, ω - частота/. Так как нами рассматривается изотермический режим, то процесс в тупиковой поре всегда устойчив. Поэтому через некоторое время, достаточное для затухания переходного режима, в тупиковой поре установятся вынужденные колебания с частотой ω ,

равной частоте изменения концентрации в транспортной поре. При этом величины амплитуды и фазы колебаний в устье поры и внутри нее будут отличаться друг от друга. Зависимость отношения амплитуды изменения концентрации внутри поры к амплитуде в устье поры $A(\omega)$ и величина сдвига фаз $\varphi^*(\omega)$ определяются выражением /3/, если в него вместо переменной Лапласа S подставить $\frac{i\omega L_T^2}{D_T}$. В дальнейшем удобно ввести понятие безразмерной /нормализованной/ частоты - $\Omega = \omega \frac{L_T^2}{D_T}$.

Подставив в /3/ вместо S величину $i\Omega$ и разделив обе части на \bar{C}_{Tr} , получим выражение, определяющее частотные характеристики исследуемой системы:

$$A.F.C.X = \frac{ch[\sqrt{\varphi_T^2 + i\Omega}(1-\xi)]}{ch[\sqrt{\varphi_T^2 + i\Omega}]} \quad /7/$$

Проинтегрировав /7/ по ℓ , получим соответствующее выражение для амплитудно-фазово-частотной характеристики для средней концентрации в тупиковой поре:

$$A.F.C.X_{cp} = \sqrt{\frac{1}{\varphi_T^2 + \Omega i}} th(\sqrt{\varphi_T^2 + i\Omega}); \quad /8/$$

причем $A(\Omega) = \sqrt{Re^2(\Omega) + Im^2(\Omega)}; \quad /9/$

$$\varphi^*(\Omega) = arctg \frac{Im(\Omega)}{Re(\Omega)}, \quad /10/$$

где $Re(\Omega)$ и $Im(\Omega)$ - соответственно действительные и мнимые /частотные характеристики/ части выражения /8/, а $A(\Omega)$ и $\varphi^*(\Omega)$ - соответственно амплитудно-фазово-частотные характеристики.

Так как $\sqrt{\varphi_T^2 + i\Omega} = \sqrt{\varphi_T^4 + \Omega^2} (\cos \frac{\varphi}{2} + i \sin \frac{\varphi}{2}); \quad /11/$

$$th(\sqrt{\varphi_T^2 + i\Omega}) = \frac{sh[2\sqrt{\varphi_T^4 + \Omega^2} \cos \frac{\varphi}{2}] + i \sin[2\sqrt{\varphi_T^4 + \Omega^2} \sin \frac{\varphi}{2}]}{ch[2\sqrt{\varphi_T^4 + \Omega^2} \cos \frac{\varphi}{2}] + \cos[2\sqrt{\varphi_T^4 + \Omega^2} \sin \frac{\varphi}{2}]}; \quad /12/$$

$$\sqrt{\frac{1}{\varphi_T^2 + i\Omega}} = \frac{1}{\sqrt{\varphi_T^4 + \Omega^2}} (\cos \frac{\varphi}{2} - i \sin \frac{\varphi}{2}); \quad /13/$$

$$\varphi = arctg \frac{\Omega}{\varphi_T^2}, \quad /14/$$

то $A(\Omega) = \frac{1}{\sqrt{\varphi_T^4 + \Omega^2}} \cdot \frac{\sqrt{sh^2[2\sqrt{\varphi_T^4 + \Omega^2} \cos \frac{\varphi}{2}] + \sin^2[2\sqrt{\varphi_T^4 + \Omega^2} \sin \frac{\varphi}{2}]}}{ch[2\sqrt{\varphi_T^4 + \Omega^2} \cos \frac{\varphi}{2}] + \cos[2\sqrt{\varphi_T^4 + \Omega^2} \sin \frac{\varphi}{2}]} \quad /15/$

$$\varphi^*(\Omega) = \arctg \frac{\sin [2\sqrt{\varphi_T^4 + \Omega^2} \sin \frac{\varphi}{2}] \cos \frac{\varphi}{2} - \operatorname{sh} [2\sqrt{\varphi_T^4 + \Omega^2} \cos \frac{\varphi}{2}] \sin \frac{\varphi}{2}}{\sin [2\sqrt{\varphi_T^4 + \Omega^2} \sin \frac{\varphi}{2}] \sin \frac{\varphi}{2} + \operatorname{sh} [2\sqrt{\varphi_T^4 + \Omega^2} \cos \frac{\varphi}{2}] \cos \frac{\varphi}{2}} \quad /16/$$

Учитывая, что

$$\arctg \frac{\Omega}{\varphi_T^2} = \arccos \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{\Omega^2}{\varphi_T^4}}} = \arcsin \frac{\frac{\Omega}{\varphi_T^2}}{\sqrt{1 + \frac{\Omega^2}{\varphi_T^4}}};$$

$$2 \arccos \alpha = \arccos (2\alpha - 1) \quad \text{при } 0 \leq \alpha \leq 1$$

$$2 \arcsin \alpha = \arcsin (2\alpha \sqrt{1 - \alpha^2}) \quad \text{при } |\alpha| \leq \frac{1}{\sqrt{2}},$$

получаем

$$\cos \frac{\varphi}{2} = \frac{\sqrt{\sqrt{1 + \frac{\Omega^2}{\varphi_T^4}} + 1}}{\sqrt{2}}; \quad \sin \frac{\varphi}{2} = \sqrt{\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sqrt{1 - \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{\Omega^2}{\varphi_T^4}}}}} \quad /17/$$

Подставив /17/ в /15/, получим, что с погрешностью, не превышающей 1%, величина амплитудно-частотной характеристики равна 1 при

$$\varphi_T^4 + \Omega^2 \leq 10^{-4}. \quad /18/$$

При выполнении условия /18/ фазово-частотная характеристика /т.е. угол сдвига по фазе между синусоидами изменения концентрации в устье поры и средней концентрации в поре / φ^* / < 0,01 радиана.

Таким образом, диапазон частот $0 \div \Omega_{\min}$, в котором закон изменения концентрации в тупиковых порах практически тот же, что и закон изменения концентрации в устье этой поры /т.е. коэффициент диффузии и ее длина практически не влияют на этот закон/, определяется выражением

$$0 \leq \Omega \leq \Omega_{\min}^T = \sqrt{10^{-4} - \varphi_T^4}. \quad /19/$$

Если $\varphi_T \ll 10^{-1}$, то вместо /19/ можно записать

$$0 \leq \Omega \leq \Omega_{\min}^T = 10^{-2} \quad /20/$$

или в размерном виде

$$0 \leq \omega \leq \omega_{\min}^T = 10^{-2} \frac{D_T}{L_T^2}. \quad /21/$$

Предположим, что в устье тупиковой поры концентрация реагирующего компонента изменяется по произвольному закону $C_0(t)$, но так, что $C_0(t)$ удовлетворяет условию Дирихле и, кроме того, при представлении функции $C_0(t)$ в виде своих рядов Фурье спектр частот

$$\omega = \omega_{\min}^T > 0,01 \frac{D_T}{L_T^2}$$

отсутствует. Тогда, учитывая вышесказанное, можно утверждать, что концентрация во всем объеме тупиковой поры будет изменяться практически по закону $C_0(t)$ независимо от величин D и L . Отсюда

следует: при изменении концентрации вещества в транспортной поре по произвольному закону $C(\ell, t)$ закон изменения концентрации в тупиковых порах будет такой же, если в рядах Фурье, которыми мы можем представить функцию $C(\ell, t)$, отсутствуют частоты /гармоники/, большие $0,01 \frac{D}{L_T^2}$. При этом нестационарный поток реагирующего компонента в тупиковую пору определяется выражением /в изображениях/:

$$\bar{G}(t) = -D_T \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial \ell^2} \Big|_{\ell=0} = \bar{C}_{TP} (S_T k + V_T S), \quad /22/$$

которому соответствует оригинал

$$G(t) = C_{TP} S_T k + V_T \frac{dC_0}{dt}. \quad /23/$$

Величина $G(t)$ при выполнении указанных выше условий не зависит от коэффициента диффузии и глубины тупиковой поры, а определяется лишь скоростью химического превращения и объемом этой поры.

2. Транспортная пора

Нестационарные процессы, протекающие в транспортной поре длиной $2L_k$ с поперечным сечением, не зависящим от координаты, и коэффициентом диффузии $D_k = \text{const}$, аналогичны процессам в тупиковой поре, рассмотренной выше. Здесь мы остановимся лишь на оценке той максимальной частоты (ω_{max}), которую эта пора способна пропустить с заметной амплитудой. Это значит, что мы будем отыскивать такое значение $\omega = \omega_{max}^k$, при котором $A(\omega_{max}) < \varepsilon$ /см. /15/ /. Зададимся величиной $\varepsilon = 0,01$. Тогда при частотах $\omega > \omega_{max}^k$ отношение амплитуды изменения средней концентрации в поре к амплитуде изменения концентрации на входе в капилляр окажется не более 1%. Очевидно, только спектр частот $0 \leq \omega \leq \omega_{max}^k$ имеет практическое значение, а частоты $\omega > \omega_{max}^k$ будут как бы отфильтровываться /не пропускаться/ рассматриваемым здесь капилляром. Из /15/ можно получить, что $A(\omega) < 0,01$ при выполнении условия

$$\varphi_k^4 + \Omega_k^2 \leq 10^8, \quad /25/$$

где

$$\varphi_k = L_k \sqrt{\frac{4k}{d_k D_k}}; \quad \Omega_k = \omega \frac{L_k^2}{D_k}$$

d_k - диаметр транспортной поры, а D_k - коэффициент диффузии в нем.

Так как чаще всего $\varphi_k \ll 100$, то из /25/ следует, что диапазон частот, имеющий практическое значение для одиночного капилляра, лежит в области

$$0 \leq \Omega \leq \Omega_{max}^k = 10^4 \quad /26/$$

или в размерном виде

$$0 \leq \omega \leq \omega_k^{\max} = 10^4 \frac{D_k}{L_k^2} \quad /27/$$

Интересно отметить один вывод, получаемый из /19/ и /25/: чем больше удельная каталитическая активность катализатора, тем уже диапазон рабочих частот для исследованных систем.

3. Бидисперсная структура

Рассмотрим некоторые особенности частотных характеристик бидисперсной структуры, состоящей из макропор /транспортных пор/ и соединенных с ними тупиковых микропор. Математическое описание в безразмерном виде запишется так:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial^2 C_{\max}}{\partial \xi_{\max}^2} &= \varphi_{\max}^2 C_{\max} - A \frac{\partial C_{\max}}{\partial \xi_{\max}} \Big|_{\xi_{\max}=0} + \frac{\partial C_{\max}}{\partial F_0} \\ \frac{\partial^2 C_{\min}}{\partial \xi_{\min}^2} &= \varphi_{\min}^2 C_{\min} + B \frac{\partial^2 C_{\min}}{\partial F_0^2} \end{aligned} \right\} /28/$$

$$0 \leq \xi_{\max} \leq 1; \quad 0 \leq \xi_{\min} \leq 1; \quad 0 \leq F_0 \leq \infty.$$

Начальные и граничные условия:

$$\left. \begin{aligned} C_{\max}(0, \xi_{\max}) &= C_{\min}(0, \xi_{\min}) = 0 \\ C_{\max}(F_0, 0) &= C_{\max}^0; \quad \frac{\partial C_{\max}(F_0, 1)}{\partial \xi_{\max}} = 0 \\ C_{\min}(F_0, 0) &= C_{\max}(F_0, \xi_{\max}) \\ \frac{\partial C_{\max}(F_0, 1)}{\partial \xi_{\max}} &= 0 \end{aligned} \right\} /29/$$

$$A = \frac{4\alpha D_{\min} L_{\max}^2}{D_{\max} L_{\min} d_{\max}}; \quad B = \frac{D_{\max} L_{\min}^2}{D_{\min} L_{\max}^2}; \quad F_0 = \frac{t D_{\max}}{L_{\max}^2}$$

$$\varphi_{\max} = \sqrt{\frac{4k(1-\alpha)L_{\max}^2}{d_{\max} D_{\max}}}; \quad \varphi_{\min} = \sqrt{\frac{4kL_{\min}^2}{d_{\min} D_{\min}}}$$

Индексы "мак" и "мик" соответствуют макропорам и микропорам, а условные обозначения - аналогичны принятым выше. α - доля поверхности макропор, соединенных с микропорами. Решение /28/ в изображениях с учетом /29/ имеет вид:

$$\bar{C}_{\max}^{\text{ср}} = \bar{C}_{\max}^0 \frac{\text{th} [\sqrt{\varphi_{\max}^2 + H + S}]}{\sqrt{\varphi_{\max}^2 + H + S}}, \quad /30/$$

где

$$H = \frac{4\alpha D_{\min} L_{\max}^2}{D_{\max} L_{\min} d_{\max}} \sqrt{\varphi_{\min}^2 + BS} \text{th} (\sqrt{\varphi_{\min}^2 + BS})$$

Нет необходимости подробно останавливаться на частотном анализе решения /30/. Отметим лишь основные следующие из него выводы. Так как $H \gg 0$, то спектр частот, который оказывается существенным для рассматриваемой системы, оказывается уже спектра одной макропоры /без тупиковых пор/. Поэтому диапазон частот, определяемый выражением /25/ или /26/, шире, чем для системы /28/ при одних и тех же характеристиках макропоры. Далее, при выполнении неравенства

$$\frac{D_{\text{мик}}}{D_{\text{мак}}} \frac{L_{\text{мак}}^2}{L_{\text{мик}}^2} > 10^6, \quad /31/$$

которое получается из сравнения /27/ и /20/, вместо /30/ можно записать:

$$\bar{c}_{\text{мак}}^{\text{ср}} = \bar{c}_{\text{мак}}^{\circ} \frac{th \sqrt{\psi_{\text{сум}}^2 + \frac{V_{\text{мак}} + V_{\text{мик}}}{V_{\text{мак}}} S}}{\sqrt{\psi_{\text{сум}}^2 + \frac{V_{\text{мак}} + V_{\text{мик}}}{V_{\text{мак}}} S}}, \quad /32/$$

где

$$\psi_{\text{сум}} = L_{\text{мак}} \sqrt{\frac{\kappa S_{\text{ср}}}{D_{\text{мак}}}}; \quad S_{\text{ср}} = \frac{4(1-\alpha)}{d_{\text{мак}}} + \frac{16\alpha L_{\text{мик}}}{d_{\text{мак}} \cdot d_{\text{мик}}}$$

$S_{\text{ср}}$ -общая удельная поверхность исследуемой бидисперсной структуры, отнесенная к единице объема макропоры, $V_{\text{мак}}$, $V_{\text{мик}}$ - объем макро и микропор, соответственно.

Выполнение условия /31/ означает, что в этом случае процессы переноса в микропорах не оказывают существенного влияния на частотные характеристики бидисперсной структуры, которую в этом случае можно рассматривать как капиллярную с коэффициентом диффузии, равным $D_{\text{мак}}$, поверхностью, равной сумме поверхностей макропор и микропор, и объемом, определяемым также суммой объемов макро- и микропор. Массоперенос же необходимо относить, как и в случае одного капилляра; к площади поперечного сечения макропоры. Математическое описание нестационарных процессов в дифференциальной форме в этом случае будет иметь вид:

$$\frac{\partial^2 c}{\partial \xi^2} - \psi_{\text{сум}}^2 c = \frac{V_{\text{мак}} + V_{\text{мик}}}{V_{\text{мак}}} \frac{\partial c}{\partial \tau_0}. \quad /33/$$

При невыполнении условия /31/ необходимо пользоваться уравнением /28/.

Остановимся на физическом смысле полученного результата. Как было показано, диапазон рабочих частот макропоры определяется неравенством /27/. Это означает, что при изменении концентрации в потоке по любому закону $c_{\text{мак}}^{\circ}(t)$, который можно представить в виде рядов Фурье, гармоники с частотой $\omega > \omega_{\text{мак}}$ практически не будут пропускаться внутрь этой макропоры и, естественно, не поступят в устье микропор. Диапазон же рабочих частот микропор гораздо уже диапазона макропор. Более того, при частотах, лежащих в интервале, оп-

ределяемом выражением /21/, микропоры практически не искажают частотные характеристики /с точностью до 1%/, а играют роль дополнительного /к объему макропор/ объема идеального перемешивания. Таким образом, получается, что диапазон рабочих частот макропор из-за их сравнительно большой длины может оказаться таким узким /27/, что он лежит в области, являющейся подобластью спектра /27/: высокие частоты даже " не пропускаются" к микропорам. Это наблюдается при выполнении условия /31/: концентрация в микропорах практически не отличается от концентрации в макропорах, а нестационарный процесс становится квазистационарным относительно микропор. На переходные же режимы оказывает влияние лишь объем микропор, а не их геометрические характеристики /33/. Если же условие /31/ не выполняется, то к микропорам поступают гармоники, не удовлетворяющие выражению /21/, и в этом случае их гармонические характеристики и коэффициенты диффузии в них влияют на общую частотную характеристику /переходной режим/ исследуемой системы. Использование же описания /33/ становится в этом случае неправомерным.

Поступила в редакцию 19.11.1970 г.