Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

В. В. Андреев, Процессы реакция-диффузия и «мертвая зона» в пористой грануле катализатора, *Итоги науки и техн. Сер. Современ. мат. и ее прил. Темат. обз.*, 2020, том 186, 3–12

DOI: <https://doi.org/10.36535/0233-6723-2020-186-3-12>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 52.205.19.152

26 апреля 2023 г., 18:34:33

ИТОГИ НАУКИ И ТЕХНИКИ.
Современная математика и ее приложения.
Тематические обзоры.
Том 186 (2020). С. 3–12
DOI: 10.36535/0233-6723-2020-186-3-12

УДК 517.928; 544.47

ПРОЦЕССЫ РЕАКЦИЯ-ДИФФУЗИЯ И «МЕРТВАЯ ЗОНА» В ПОРИСТОЙ ГРАНУЛЕ КАТАЛИЗАТОРА

© 2020 г. В. В. АНДРЕЕВ

Аннотация. Исследованы реакционно-диффузионные процессы в пористых гранулах катализатора шарообразной, цилиндрической и пластинчатой форм для различных типов химических реакций, протекающих в них. Получены приближенные решения квазигомогенной модели для каталитических реакций общего вида. Проанализированы необходимые условия возникновения «мертвой зоны» в центральной области пористой гранулы катализатора в случае протекания каталитической реакции общего вида.

Ключевые слова: гетерогенный катализ, реакционно-диффузионный процесс, пористая гранула катализатора, «мертвая зона».

REACTION-DIFFUSION PROCESSES AND “DEAD ZONE” IN A POROUS CATALYST GRANULE

© 2020 V. V. ANDREEV

ABSTRACT. In this paper, we discuss reaction-diffusion processes in porous catalyst granules of spherical, cylindrical, and lamellar forms for various types of chemical reactions. We obtain approximate solutions of the quasi-homogeneous model for general catalytic reactions. Also, we analyze necessary conditions for the appearance of a “dead zone” in the central domain of a porous catalyst granule in the case of a general catalytic reaction.

Keywords and phrases: heterogeneous catalysis, reaction-diffusion process, porous catalyst granule, “dead zone”.

AMS Subject Classification: 34C60, 35K05, 35K57

1. Введение. В гетерогенном катализе, как правило, молекулы катализатора наносятся на поверхность твердых гранул, а исходные вещества, участвующие в каталитических превращениях, поступают в жидком или газообразном состоянии. Размер гранул составляет порядка 1 см. С целью увеличения площади активной поверхности гранулы выполняются в виде высокопористых структур. В этом случае удельная площадь активной поверхности пористой гранулы катализатора достигает сотен м^2 на 1 грамм вещества гранулы. Однако из-за диффузионного торможения в порах концентрации исходных реагентов в глубине гранулы ниже, чем у ее внешней поверхности (т. е. концентрации исходных реагентов падают по направлению к центральной области гранулы). Чем выше скорость гетерогенной каталитической реакции и сильнее диффузионное торможение в порах, тем значительнее падение концентраций исходных реагентов по глубине гранулы. В некоторых случаях уменьшение концентраций по глубине пористой гранулы может быть настолько большим, что реагенты совсем не поступают в центральную область гранулы. Такую область называют «мертвой зоной». Следовательно, эффективность каталитического процесса

снижается в центральных областях пористой гранулы. Таким образом, важны исследования, направленные на повышение эффективности гетерогенных каталитических процессов в пористых гранулах. В таких исследованиях рассматриваются различные аспекты достижения большей эффективности пористого катализатора. Так, в работах [1, 17] исследована возможность повышения эффективности такого каталитического процесса путем неоднородного размещения катализатора по глубине пористой гранулы. Возможность достижения большей эффективности пористых катализаторов путем размещения в центральной области гранулы непроницаемого ядра исследована в работе [4]. Другим способом повышения эффективности пористых гранул катализатора является осуществление каталитической реакции в них в искусственно создаваемом нестационарном режиме [15, 16, 18]. В работе [14] получены условия максимизации производительности пористой гранулы катализатора с управляемым профилем активности при осуществлении каталитического процесса в ней в искусственно создаваемом нестационарном режиме. Необходимые условия возникновения «мертвой зоны» для произвольных каталитических реакций в пористых гранулах катализатора сферической, цилиндрической и пластинчатой форм получены и исследованы, в частности, в работе [3].

2. Математическая модель. Рассмотрим химические реакции, протекающие на внутренней активной поверхности пористой гранулы катализатора:

$$0 = \sum_{i=1}^n a_i^p A_i, \quad p = 1, \dots, k. \quad (1)$$

Здесь a_i^p — стехиометрические коэффициенты ($a_i^p < 0$ для исходных веществ, а для продуктов реакций $a_i^p > 0$); A_i — символы участвующих в реакциях (1) веществ; номер (маршрут) реакции в схеме (1) обозначен через p . Скорость реакции, протекающей по маршруту p и отнесенной к единице объема пористой гранулы катализатора, обозначим через $r_p = r_p(x) = r_p(C_1, \dots, C_n, T)$. Концентрация вещества A_i обозначена через C_i , а температура — T . Ввиду того, что C_i и T в пористой грануле катализатора являются функциями пространственных координат, а также времени t в случае нестационарного режима каталитического процесса, функции r_p являются сложными функциями этих независимых переменных.

В случае каталитических реакций, протекающих в соответствии со схемой (1) в пористой грануле катализатора пластинчатой, цилиндрической или шарообразной форм, уравнения баланса масс реагентов и продуктов реакций, а также тепла имеют вид [3]:

$$\frac{\partial(bC_i)}{\partial t} - x^{-\alpha} \frac{\partial}{\partial x} \left(x^\alpha D_i^* \frac{\partial C_i}{\partial x} \right) - \sum_{p=1}^k g a_i^p r_p = 0, \quad i = 1, \dots, n; \quad (2)$$

$$\frac{\partial(c\rho T)}{\partial t} - x^{-\alpha} \frac{\partial}{\partial x} \left(x^\alpha \lambda^* \frac{\partial T}{\partial x} \right) - \sum_{p=1}^k g(-\Delta H_p) r_p = 0. \quad (3)$$

Здесь предполагается, что диффузия веществ A_i в порах является независимой от присутствия остальных и подчиняется закону Фика, а теплопроводность гранулы — закону Фурье. В уравнениях (2) и (3) использованы следующие обозначения: x — текущая пространственная координата; b — коэффициент пористости, который в общем случае является функцией пространственных координат и времени; α — параметр, определяющийся геометрической формой гранулы ($\alpha = 2$ — шарообразная, $\alpha = 1$ — цилиндрическая, $\alpha = 0$ — пластинчатая); D_i^* — эффективный коэффициент диффузии вещества A_i в порах гранулы катализатора; λ^* — эффективный коэффициент теплопроводности гранулы катализатора; $g = g(x, t)$ — плотность распределения молекул катализатора в грануле, которая в общем случае является функцией пространственных координат и времени; $(-\Delta H_p)$ — энтальпия реакции в схеме (1), протекающей по маршруту p ; c и ρ — соответственно эффективные удельная теплоемкость и плотность системы «пористая гранула катализатора — реакционная смесь, заполнившая поры».

Система дифференциальных уравнений параболического типа (2), (3) представляет собой так называемую квазигомогенную модель реакционно-диффузионного процесса в пористой грануле

катализатора. Ее суть состоит в том, что пористые гранулы катализатора рассматривают как гомогенную среду, в которой протекает каталитическая реакция с некоторой скоростью, а перенос веществ в порах характеризуется эффективными коэффициентами диффузии. Такой подход оправдан тем, что отдельные образования пористой структуры имеют размеры от десятков до десятков тысяч ангстрем, а величина гранулы — порядка нескольких миллиметров и одна пористая гранула катализатора содержит от 10^9 до 10^{14} (или более) мелких частиц. Вследствие этого для описания процессов в пористой грануле катализатора можно применить общие статистические подходы. Необходимо отметить, что многочисленные экспериментальные данные, приведенные, в частности, в работе [23], свидетельствуют о том, что реакционно-диффузионные процессы в пористых гранулах катализатора хорошо описываются квазигомогенной моделью.

В силу наличия у рассматриваемых гранул сферической, цилиндрической и осевой симметрий справедливы следующие граничные условия при $x = 0$:

$$D_i^* \frac{\partial C_i}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0, \quad i = 1, \dots, n; \quad (4)$$

$$\lambda^* \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0. \quad (5)$$

На внешней поверхности пористой гранулы катализатора при $x = R_S$ граничные условия, выражающие непрерывность потоков веществ A_i и потока тепла в пограничном слое вокруг гранулы, имеют соответственно вид:

$$D_i^* \frac{\partial C_i}{\partial x} \Big|_{x=R_S} = \beta_i (C_{0i} - C_{Si}), \quad i = 1, \dots, n; \quad (6)$$

$$\lambda^* \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=R_S} = \beta_T (T_0 - T_S). \quad (7)$$

Здесь C_{Si} — концентрация вещества A_i около внешней поверхности пористой гранулы; T_S — температура на внешней поверхности пористой гранулы; C_{0i} и T_0 — соответственно концентрация вещества A_i и температура на таком расстоянии от внешней поверхности гранулы, на котором можно пренебречь влиянием последней на свойства и режим течения внешней реакционной смеси; β_i — коэффициент массообмена через пограничный слой по веществу A_i между внешней поверхностью гранулы и окружающей ее реакционной смесью; β_T — коэффициент теплообмена через пограничный слой между внешней поверхностью гранулы и окружающей ее реакционной смесью.

Начальные условия для системы дифференциальных уравнений (2) и (3) зададим в виде:

$$C_i(x, t_0) = C_{\infty i}(x), \quad i = 1, \dots, n; \quad (8)$$

$$T(x, t_0) = T_{\infty}(x). \quad (9)$$

Наблюдаемая скорость расходования (образования) вещества A_i в реакциях (1), протекающих в пористых гранулах катализатора сферической, цилиндрической и пластинчатой форм, равна:

$$J_i = -S_0 D_i^* \frac{\partial C_i}{\partial x} \Big|_{x=R_S}, \quad i = 1, \dots, n. \quad (10)$$

Здесь S_0 — площадь внешней поверхности гранулы катализатора, равная $S_0 = 4\pi R_S^2$ в случае сферической гранулы, $S_0 = 2\pi R_S l$ в случае цилиндрической гранулы (l — высота цилиндра), $S_0 = 2S_x$ в случае гранулы пластинчатой формы (S_x — площадь поверхности пластины, перпендикулярной оси x). Поверхность S_0 проницаема для веществ A_i . Эффективность пористой гранулы катализатора при осуществлении в ней каталитических реакций вида (1) определяется величиной η_i , называемой фактором эффективности по веществу A_i , и вычисляется по формуле

$$\eta_i = \frac{J_i}{J_{0i}}, \quad J_{0i} = g_0 V_0 \sum_{p=1}^k a_i^p r_{0p}. \quad (11)$$

Здесь V_0 — объем пористой гранулы катализатора, равный $V_0 = 4\pi R_S^3/3$ в случае сферической гранулы, $V_0 = \pi R_S^2 l$ в случае цилиндрической гранулы, $V_0 = 2S_x R_S$ в случае гранулы пластинчатой формы; $r_{0p} = r_p(C_{01}, \dots, C_{0n}, T_0)$; J_{0i} — наблюдаемая скорость расходования (образования) вещества A_i в реакциях (1) в предположении, что концентрации всех веществ, а также температура неизменны по глубине пористой гранулы катализатора, а молекулы катализатора распределены равномерно по глубине, т. е. $g(x, t) = g_0 \equiv \text{const}$. Кроме того, предполагается отсутствие пограничного слоя у внешней поверхности гранулы, затрудняющего массо- и теплообмен между ней и обтекающим ее потоком внешней реакционной смеси. Отношение величин S_0 и V_0 равно $S_0/V_0 = (\alpha + 1)/R_S$. Тогда с учетом формул (10) и (11) для вычисления величины η_i справедлива формула

$$\eta_i = -\frac{(\alpha + 1)D_i^*}{g_0 R_S \sum_{p=1}^k a_i^p r_{0p}} \left. \frac{\partial C_i}{\partial x} \right|_{x=R_S}. \quad (12)$$

3. Приближенное решение математической модели. В работе [6] был предложен алгоритм нахождения приближенного решения математической модели (2) и (3) с граничными условиями (4)–(7) для реакции вида (1), протекающей в стационарном режиме, т. е. при

$$\frac{\partial(bC_i)}{\partial t} \equiv 0, \quad i = 1, \dots, n; \quad \frac{\partial(cpT)}{\partial t} \equiv 0. \quad (13)$$

Используя уравнения (6), (7) и (12) выразим концентрации веществ и температуры на внешней поверхности гранулы через их величины в ядре внешнего потока реакционной смеси:

$$C_{Si} = C_{0i} - U_i, \quad i = 1, \dots, n+1; \quad U_i = -\frac{\eta_i g_0 R_S^2}{(\alpha + 1)D_i^* B_i} \sum_{p=1}^k a_i^p r_{0p}. \quad (14)$$

Здесь $C_{Sn+1} = T_S$; $C_{0n+1} = T_0$; $D_{n+1}^* = \lambda^*$; $a_{n+1}^p = -\Delta H_p$; $B_i = \beta_i R_S / D_i^*$ — безразмерный параметр, характеризующий сопротивление массо- и теплообмену в пограничном слое; $\beta_{n+1} = \beta_T$. При выводе приближенного решения квазигомогенной модели (2), (3) в стационарном режиме (т. е. выполняются равенства (13)) рассматривается случай равномерного распределения молекул катализатора по глубине пористой гранулы $g(x, t) = g_0 \equiv \text{const}$.

Функцию $r_{sp} = r_p(C_{S1}, \dots, C_{Sn}, T_S)$, описывающую скорость каталитической реакции по маршруту p в схеме (1) на внешней поверхности пористой гранулы катализатора, разложим в ряд Тейлора по степеням U_i , $i = 1, \dots, n+1$. Тогда, воспользовавшись выражениями (14), получим

$$\begin{aligned} r_{sp} = r_{0p} - \frac{g_0 R_S^2}{\alpha + 1} \sum_{l=1}^k \sum_{i=1}^{n+1} r_{0l} \frac{a_i^l \eta_i}{D_i^* B_i} \left. \frac{\partial r_{sp}}{\partial U_i} \right|_{U_1=0, \dots, U_{n+1}=0} + \\ + \frac{g_0^2 R_S^4}{2(\alpha + 1)^2} \sum_{l=1}^k \sum_{f=1}^k \sum_{i=1}^{n+1} \sum_{j=1}^{n+1} r_{0l} r_{0f} \frac{a_i^l a_j^f \eta_i \eta_j}{D_i^* D_j^* B_i B_j} \left. \frac{\partial^2 r_{sp}}{\partial U_i \partial U_j} \right|_{U_1=0, \dots, U_{n+1}=0} + \dots \end{aligned} \quad (15)$$

Предположим, что $D_i^* \equiv \text{const}$, $i = 1, \dots, n+1$; $\Delta H_p \equiv \text{const}$, $p = 1, \dots, k$. Для нахождения коэффициентов искомого ряда, являющегося приближенным решением квазигомогенной модели (2), (3) в стационарном режиме (т. е. справедливы равенства (13)), с помощью уравнений (2) и (3) вычислим производные:

$$\frac{d^2 C_i}{dx^2} = -\frac{\alpha}{x} \frac{dC_i}{dx} - \frac{g_0}{D_i^*} \sum_{p=1}^k a_i^p r_p, \quad i = 1, \dots, n+1; \quad (16)$$

$$\frac{d^3 C_i}{dx^3} = -\frac{\alpha}{x^2} \frac{d^2 C_i}{dx^2} + \frac{\alpha}{x^2} \frac{dC_i}{dx} - \frac{g_0}{D_i^*} \sum_{p=1}^k a_i^p \frac{dr_p}{dx}, \quad i = 1, \dots, n+1; \quad (17)$$

$$\frac{d^4 C_i}{dx^4} = -\frac{\alpha}{x^3} \frac{d^3 C_i}{dx^3} + \frac{2\alpha}{x^2} \frac{d^2 C_i}{dx^2} - \frac{2\alpha}{x^3} \frac{dC_i}{dx} - \frac{g_0}{D_i^*} \sum_{p=1}^k a_i^p \frac{d^2 r_p}{dx^2}, \quad i = 1, \dots, n+1. \quad (18)$$

Используя правило дифференцирования сложных функций и раскрывая неопределенности в выражениях (16)–(18) по правилу Лопиталя при $x = 0$ получим ($i = 1, \dots, n + 1$; $p = 1, \dots, k$):

$$\left. \frac{dC_i(x)}{dx} \right|_{x=0} = 0; \quad (19)$$

$$\left. \frac{dr_p(x)}{dx} \right|_{x=0} = 0; \quad (20)$$

$$\left. \frac{d^2 C_i(x)}{dx^2} \right|_{x=0} = -\frac{g_0}{(\alpha + 1)D_i^*} \sum_{l=1}^k a_i^l r_l(0); \quad (21)$$

$$\left. \frac{d^2 r_p(x)}{dx^2} \right|_{x=0} = -\frac{g_0}{\alpha + 1} \sum_{l=1}^k \sum_{j=1}^{n+1} \frac{a_j^l r_l(0)}{D_j^*} \frac{\partial r_p(x)}{\partial C_j} \Big|_{x=0}; \quad (22)$$

$$\left. \frac{dC_i^3(x)}{dx^3} \right|_{x=0} = 0; \quad (23)$$

$$\left. \frac{dr_p^3(x)}{dx^3} \right|_{x=0} = 0; \quad (24)$$

$$\left. \frac{dC_i^4(x)}{dx^4} \right|_{x=0} = \frac{3g_0^2}{(\alpha + 1)(\alpha + 3)} \sum_{t=1}^k \sum_{l=1}^k \sum_{j=1}^{n+1} \frac{a_i^t a_j^l r_l(0)}{D_i^* D_j^*} \frac{\partial r_t(x)}{\partial C_j} \Big|_{x=0}; \quad (25)$$

$$\begin{aligned} \left. \frac{dr_p^4(x)}{dx^4} \right|_{x=0} &= \frac{3g_0^2}{(\alpha + 1)^2} \sum_{t=1}^k \sum_{l=1}^k \sum_{m=1}^{n+1} \sum_{j=1}^{n+1} \frac{a_m^t a_j^l r_t(0) r_l(0)}{D_m^* D_j^*} \frac{\partial^2 r_p(x)}{\partial C_m \partial C_j} \Big|_{x=0} + \\ &+ \frac{3g_0^2}{(\alpha + 1)(\alpha + 3)} \sum_{t=1}^k \sum_{l=1}^k \sum_{m=1}^{n+1} \sum_{j=1}^{n+1} \frac{a_m^t a_j^l r_l(0)}{D_m^* D_j^*} \frac{\partial r_t(x)}{\partial C_j} \Big|_{x=0} \frac{\partial r_p(x)}{\partial C_m} \Big|_{x=0}. \end{aligned} \quad (26)$$

Здесь запись $r_t(0)$ означает, что функции $r_t(x)$ ($t = 1, \dots, k$) вычисляются в точке $x = 0$. Таким образом, функция $r_p(x)$ с учетом выражений (20) и (24) представляется в виде следующего ряда

$$r_p(x) = r_p(0) + \frac{x^2}{2} \left. \frac{dr_p^2(x)}{dx^2} \right|_{x=0} + \frac{x^4}{24} \left. \frac{dr_p^4(x)}{dx^4} \right|_{x=0} + \dots \quad (27)$$

Для определения фактора эффективности будет удобнее пользоваться не соотношением (12), а другим, равносильным ему, выражением. За единицу времени в пористой грануле катализатора объемом V_0 образуется (расходуется) количество вещества A_i , равное

$$\int_{V_0} g \sum_{p=1}^k a_i^p r_p dV.$$

В последней формуле g является в общем случае функцией всех трех пространственных координат. Тогда для определения фактора эффективности η_i получим

$$\eta_i = (\alpha + 1) \int_0^{R_S} g(x) \sum_{p=1}^k a_i^p r_p(x) x^\alpha dx \Big/ \left(g_0 \sum_{p=1}^k a_i^p r_{0p} \right). \quad (28)$$

В формулы (22) и (26) входят частные производные

$$\left. \frac{\partial r_p(x)}{\partial C_j} \right|_{x=0},$$

от которых необходимо перейти к

$$\left. \frac{\partial r_p(x)}{\partial C_j} \right|_{x=R_S}.$$

Для этого запишем ряд Тейлора:

$$\left. \frac{\partial r_p(x)}{\partial C_j} \right|_{x=R_S} = \left. \frac{\partial r_p(x)}{\partial C_j} \right|_{x=0} + \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial r_p(x)}{\partial C_j} \right) \Big|_{x=0} + \frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} \left(\frac{\partial r_p(x)}{\partial C_j} \right) \Big|_{x=0} + \dots \quad (29)$$

Воспользовавшись равенствами (19) и (21), преобразуем формулу (29) к виду

$$\left. \frac{\partial r_p(x)}{\partial C_j} \right|_{x=0} = \left. \frac{\partial r_p(x)}{\partial C_j} \right|_{x=R_S} + \frac{g_0}{2(\alpha+1)} \sum_{t=1}^k \sum_{l=1}^{n+1} \frac{a_l^t r_t(0)}{D_l^*} \frac{\partial^2 r_p}{\partial C_j \partial C_l} \Big|_{x=0} + \dots \quad (30)$$

В формулах (26) и (30) заменим

$$\left. \frac{\partial^2 r_p}{\partial C_j \partial C_l} \right|_{x=0}$$

на

$$\left. \frac{\partial^2 r_p}{\partial C_j \partial C_l} \right|_{x=R_S},$$

так как, если ограничиться первыми тремя членами ряда (27), такая замена сказывается только на членах ряда, содержащих x в степени большей 4. Подставим ряд (27) в выражение (28) и вычислим интеграл. Затем с помощью формул (14), (15) и (27) в полученном выражении перейдем от величин $r_p(0)$ к r_{0p} , $p = 1, \dots, k$. В результате приходим к следующему выражению для приближенного определения фактора эффективности пористой гранулы катализатора по веществу A_m , $m = 1, \dots, n$:

$$\begin{aligned} \eta_m = 1 + \left(\sum_{p=1}^k a_m^p r_{0p} \right)^{-1} & \left[\frac{g_0 R_S^2}{(\alpha+1)(\alpha+3)} \left\{ \sum_{f=1}^k \sum_{t=1}^k a_m^f r_{0t} \Delta_{tf} + (\alpha+3) \sum_{l=1}^{n+1} \frac{\Delta^{ml}}{D_l^* B_l} \right\} + \right. \\ & + \frac{g_0^2 R_S^4}{(\alpha+1)^2 (\alpha+3)(\alpha+5)} \left\{ \sum_{f=1}^k \sum_{t=1}^k \sum_{q=1}^k a_m^f r_{0t} (2\Delta_{tq} \Delta_{qf} + r_{0q} \Delta_{tqf}) + \right. \\ & + (\alpha+5) \left(\sum_{l=1}^{n+1} \sum_{f=1}^k \sum_{t=1}^k \frac{a_l^f r_{0t} \Delta_{tf} \Delta^{ml}}{D_l^* B_l} \left(\sum_{p=1}^k a_l^p r_{0p} \right)^{-1} + \sum_{l=1}^{n+1} \sum_{j=1}^{n+1} \frac{\Delta^{mlj} + \Delta_m^{lj}}{D_l^* D_j^* B_j} \right) + \\ & \left. \left. + \frac{(\alpha+3)(\alpha+5)}{2} \sum_{l=1}^{n+1} \sum_{j=1}^{n+1} \frac{1}{D_l^* D_j^* B_l B_j} \left(\Delta^{mlj} + 2\Delta^{ml} \Delta^{lj} \left(\sum_{p=1}^k a_l^p r_{0p} \right)^{-1} \right) \right\} + \dots \right]. \quad (31) \end{aligned}$$

Введены в формуле (31) следующие обозначения:

$$\begin{aligned} \Delta_{\beta q} &= - \sum_{i=1}^{n+1} \frac{a_i^\beta}{D_i^*} \frac{\partial r_{sq}}{\partial U_i} \Big|_{U_1=0, \dots, U_{n+1}=0}; \quad \Delta_{ptf} = \sum_{i=1}^{n+1} \sum_{j=1}^{n+1} \frac{a_i^p a_j^t}{D_i^* D_j^*} \frac{\partial^2 r_{sf}}{\partial U_i \partial U_j} \Big|_{U_1=0, \dots, U_{n+1}=0}; \\ \Delta^{il} &= - \sum_{f=1}^k \sum_{t=1}^k a_i^f a_l^t r_{0t} \frac{\partial r_{sf}}{\partial U_l} \Big|_{U_1=0, \dots, U_{n+1}=0}; \\ \Delta^{ilj} &= \sum_{f=1}^k \sum_{p=1}^k \sum_{t=1}^k a_i^f a_l^p a_j^t r_{0p} r_{0t} \frac{\partial^2 r_{sf}}{\partial U_l \partial U_j} \Big|_{U_1=0, \dots, U_{n+1}=0}; \\ \Delta_i^{lj} &= \sum_{f=1}^k \sum_{p=1}^k \sum_{t=1}^k a_i^f a_j^p a_l^t r_{0p} \frac{\partial r_{sf}}{\partial U_l} \Big|_{U_1=0, \dots, U_{n+1}=0} \frac{\partial r_{st}}{\partial U_j} \Big|_{U_1=0, \dots, U_{n+1}=0}. \end{aligned}$$

Приближенные формулы (31) для оценки фактора эффективности пористых гранул катализаторов для произвольных химических реакций (1) представляют интерес в силу того, что модели типа реакция диффузия допускают точные решения только для частных случаев, некоторые из которых исследованы в работах [19, 20, 24]. С помощью приближенных решений математической модели часто удается намного быстрее по сравнению с численными методами анализа оценить, в частности, влияние всех основных параметров, характеризующих процесс, на конечные результаты исследования. Кроме того, они полезны при тестировании численных алгоритмов.

Применим полученную формулу (31) для анализа эффективности пористой гранулы катализатора в случае простой единственной каталитической реакции

Пусть скорость реакции описывается уравнением

$$r_1 = k_{01} C_1^n \exp \left(\frac{E_1}{RT} \right). \quad (33)$$

Здесь n — порядок реакции; k_{01} — предэкспоненциальный множитель; E_1 — энергия активации; R — универсальная газовая постоянная.

При учете членов до второго порядка по степеням R_S ряд (31) для приближенного вычисления фактора эффективности для каталитической реакции (32) с кинетикой (33) примет вид:

$$\eta_1 \approx 1 - \frac{\varphi^2}{(\alpha + 1)(\alpha + 3)} \left\{ n \left(1 + \frac{\alpha + 3}{B_1} \right) - \beta \gamma_1 \left(1 + \frac{\alpha + 3}{B_T} \right) \right\}. \quad (34)$$

Здесь φ — параметр Тиле, определяемый по формуле

$$\varphi = R_S \sqrt{\frac{g_0 r_{01}}{D_1^* C_{01}}}.$$

В формуле (34) использованы еще следующие безразмерные величины:

$$\gamma_1 = \frac{E_1}{RT_0}; \quad \beta = \frac{D_1^* C_{01} (-\Delta H)}{\lambda^* T_0}.$$

Таким образом, формула (34) содержит все параметры, характеризующие каталитическую реакцию (32) с кинетикой (33), протекающую в пористых гранулах катализатора. Ввиду простоты выражения (32) с его помощью легко оценить зависимость фактора эффективности от различных величин, определяющих каталитический процесс (32) с кинетикой (33) в пористых гранулах катализатора.

4. Исследование «мертвой зоны» в пористой грануле катализатора. При осуществлении химических реакций в пористых гранулах катализатора вследствие диффузионного торможения в порах происходит падение концентраций исходных веществ по направлению к центру. При этом стремятся к созданию таких условий, когда концентрации исходных веществ в центре гранулы составляют по крайней мере не менее 70% от их величин у внешней поверхности гранулы. Поэтому важно знать условия, с помощью которых можно оценивать интенсивность падения концентраций исходных веществ в порах по направлению к центру. Так, в случае сильного диффузионного торможения в порах в центральной области пористой гранулы может возникнуть так называемая «мертвая зона», в которую одно или несколько исходных веществ совсем не поступают. Различные аспекты проявления «мертвой зоны» исследованы, в частности, в работах [2, 5, 7–9, 12, 13, 26]. Необходимые условия возникновения «мертвой зоны» для произвольных каталитических реакций вида (1) исследованы в работах [3, 10, 11]. Для квазигомогенной модели (2), (3) в случае, если скорости реакций r_p , ($p = 1, \dots, k$) непрерывны по температуре T , а энтальпии реакций $(-\Delta H_p)$, ($p = 1, \dots, k$) являются непрерывными функциями всех своих аргументов, то необходимые условия возникновения «мертвой зоны» по веществу A_j записываются

в виде:

$$\lim_{C_1 \rightarrow C_{1j}, \dots, C_n \rightarrow C_{nj}, T \rightarrow T_j} \left[C_j \sum_{p=1}^k g(x) a_j^p r_p(C_1, \dots, C_n, T) \right]^{-1} = -\infty; \quad (35)$$

$$\lim_{C_1 \rightarrow C_{1j}, \dots, C_n \rightarrow C_{nj}, T \rightarrow T_j} \frac{\sum_{p=1}^k g(x) a_j^p r_p(C_1, \dots, C_n, T)}{D_j^* C_j} = -\infty. \quad (36)$$

Здесь $C_{ij} = C_i(x_{0j})$, $i = 1, \dots, n$; $T_j = T(x_{0j})$. Величина x_{0j} представляет собой размер «мертвой зоны» по веществу A_j . Следовательно, в центральной области пористой гранулы $0 \leq x \leq x_{0j}$ концентрация вещества A_j тождественно равна нулю, т. е. $C_j(x) \equiv 0$. Таким образом, в формулах (35) и (36) для вещества, по которой проверяется выполнение необходимых условий возникновения «мертвой зоны», имеем $C_{jj} = C_j(x_{0j}) = 0$.

Применим необходимые условия возникновения «мертвой зоны» (35) и (36) к простой единственной каталитической реакции (32) с кинетикой (33) с учетом того, что в этом случае $p = 1$ и, в соответствии со схемой (1), $a_1^1 = -1$:

$$\lim_{C_1 \rightarrow 0, T \rightarrow T_1} \left[g(x) k_{01} C_1^{n+1} \exp\left(\frac{E_1}{RT}\right) \right]^{-1} = \infty; \quad (37)$$

$$\lim_{C_1 \rightarrow 0, T \rightarrow T_1} \frac{g(x) k_{01} C_1^{n-1}}{D_1^*} \exp\left(\frac{E_1}{RT}\right) = \infty. \quad (38)$$

Таким образом, для всех областей в пористой грануле катализатора, в которых эффективный коэффициент диффузии D_1^* вещества A_1 и плотность распределения молекул катализатора $g(x)$ не зависят от концентрации C_1 , из формул (37) и (38) вытекает следующее необходимое условие возникновения «мертвой зоны»:

$$-1 < n < 1. \quad (39)$$

При необходимости выяснить возможность одновременного появления «мертвой зоны» по двум веществам A_j и A_l (т. е. $x_{0j} = x_{0l}$) проблема должна анализироваться совместно с достаточными условиями в каждом конкретном случае. При этом должны обязательно выполняться необходимые условия (35) и (36) по каждому из веществ A_j и A_l . Проверка необходимых условий возникновения «мертвой зоны» одновременно по большему количеству веществ происходит аналогично.

Кроме того, возможна ситуация, когда «мертвая зона» по одному (A_j) или одновременно по нескольким (A_j , A_l и т. д.) веществам уже возникла, но некоторые из отдельных реакций в схеме (1) в центральной области $0 \leq x \leq x_{0j}$ пористой гранулы продолжают идти. В этом случае возможность возникновения «мертвой зоны» по остальным веществам анализируется также с применением формул (35) и (36) с учетом того, что при этом вещества, по которым «мертвая зона» уже появилась, в реакциях не участвуют.

Перед применением условий (35) и (36) необходимо проанализировать уравнения математической модели (2) и (3) на наличие функциональных зависимостей между концентрациями C_i отдельных веществ A_i ($i = 1, \dots, n$). При их наличии они должны учитываться в формулах (35) и (36). На это обратили внимание, в частности, авторы исследований [21, 22, 25], применявшие необходимые условия возникновения «мертвой зоны», представленные в работе [3].

В качестве примера рассмотрим реакцию вида

протекающую со скоростью

$$r_1 = k C_1^m C_2^m \quad (41)$$

в изотермических пористых гранулах катализатора шарообразной, цилиндрической или пластинчатой форм в стационарном режиме. Квазигомогенная модель (2) и (3) с учетом равенств (13)

в этом случае примет вид:

$$\begin{aligned} x^{-\alpha} \frac{d}{dx} \left(x^{\alpha} D_1^* \frac{dC_1}{dx} \right) &= a_1 g(x) r_1 (C_1, C_2); \\ x^{-\alpha} \frac{d}{dx} \left(x^{\alpha} D_2^* \frac{dC_2}{dx} \right) &= a_2 g(x) r_1 (C_1, C_2). \end{aligned} \quad (42)$$

Граничные условия (4) и (6) примут соответственно вид:

$$D_1^* \frac{dC_1}{dx} \Big|_{x=0} = 0, \quad D_2^* \frac{dC_2}{dx} \Big|_{x=0} = 0; \quad (43)$$

$$D_1^* \frac{dC_1}{dx} \Big|_{x=R_S} = \beta_1 (C_{01} - C_{S1}), \quad D_2^* \frac{dC_2}{dx} \Big|_{x=R_S} = \beta_2 (C_{02} - C_{S2}). \quad (44)$$

Умножим первое уравнение в системе (42) на a_2 , а второе — на a_1 . Затем вычтем из первого второе уравнение и после преобразований с учетом граничных условий (43) и (44) получим:

$$C_2 = \frac{a_2 D_1^*}{a_1 D_2^*} C_1 + C_{02} - \frac{a_2 \beta_1}{a_1 \beta_2} C_{01} - \frac{a_2}{a_1} \left(\frac{D_1^*}{D_2^*} - \frac{\beta_1}{\beta_2} \right) C_{S1}. \quad (45)$$

Применение формул (35) и (36) к кинетическому уравнению (41) приводит к следующим необходимым условиям возникновения «мертвой зоны»:

1. по веществу A_1 : $|n| < 1$;
2. по веществу A_2 : $|m| < 1$.

Из анализа уравнения (45) следует, что «мертвая зона» может образоваться одновременно по веществам A_1 и A_2 , если справедливо равенство:

$$C_{02} - \frac{a_2 \beta_1}{a_1 \beta_2} C_{01} = \frac{a_2}{a_1} \left(\frac{D_1^*}{D_2^*} - \frac{\beta_1}{\beta_2} \right) C_{S1}. \quad (46)$$

При этом формула (41) с учетом (45) и (46) примет вид:

$$r_1 = k \left(\frac{a_2 D_1^*}{a_1 D_2^*} \right)^m C_1^{n+m}. \quad (47)$$

Применив к формуле (47) соотношения (35) и (36), получим необходимое условие появления «мертвой зоны» одновременно по веществам A_1 и A_2 :

$$|n + m| < 1. \quad (48)$$

5. Заключение. Проанализированы приближенные решения уравнений, описывающих массо- и теплоперенос в пористых гранулах катализатора шарообразной, цилиндрической и пластинчатой форм с учетом сопротивления внешнему массо- и теплообмену. Также обобщены необходимые условия существования «мертвой зоны» для произвольных каталитических процессов, протекающих на неизотермических пористых гранулах катализатора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андреев В. В. Анализ нестационарных режимов в пористых гранулах катализатора с гауссовым распределением активных центров по глубине // Вестн. Чуваш. ун-та. — 2003. — № 2. — С. 8–15.
2. Андреев В. В. «Мертвая зона» в пористой грануле катализатора для нестационарной параллельной реакции // Ж. физ. хим. — 2006. — 80, № 4. — С. 628–633.
3. Андреев В. В. Формирование «мертвой зоны» в пористых структурах в ходе процессов, протекающих в стационарном и нестационарном режимах // Обз. ж. хим. — 2013. — 3, № 3. — С. 262–293.
4. Андреев В. В. Исследование эффективности корочковых пористых гранул катализаторов // в кн.: Тр. X Всеросс. конф. «Необратимые процессы в природе и технике». — М.: МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2019. — С. 129–132.
5. Андреев В. В., Алексеев Б. В., Кольцов Н. И. «Мертвая зона» в пластинчатом зерне катализатора для сложных реакций со степенной кинетикой // Изв. вузов. Химия хим. техн. — 1992. — 35, № 11–12. — С. 52–55.

6. Андреев В. В., Возяков В. И., Кольцов Н. И. Обтекание потоком реакционной смеси пористых гранул катализатора с химической реакцией на внутренней поверхности// Хим. физ. — 1994. — 13, № 11. — С. 55–64.
7. Андреев В. В., Грицай В. И. Моделирование неактивных зон в пористых гранулах катализатора и в биосенсоре// Мат. модел. — 2005. — 17, № 2. — С. 57–64.
8. Андреев В. В., Грицай В. И. «Мертвая зона» в пористых гранулах катализатора в нестационарном режиме при треугольной реакции// Изв. вузов. Химия хим. техн. — 2007. — 50, № 7. — С. 50–54.
9. Андреев В. В., Грицай В. И., Прилуцкий Ю. И. Исследование физико-химических параметров неактивных зон пористой гранулы катализатора// Докл. НАН Украины. — 2007. — 6. — С. 61–69.
10. Андреев В. В., Кольцов Н. И. «Мертвая зона» в пористых зернах катализатора для реакций с произвольной кинетикой// Докл. РАН. — 1993. — 332, № 5. — С. 581–584.
11. Андреев В. В., Кольцов Н. И., Возяков В. И. Условия возникновения «мертвой зоны» в зернах катализатора для реакций с произвольной кинетикой// Изв. вузов. Химия хим. техн. — 1993. — 36, № 11. — С. 61–66.
12. Грицай В. И., Андреев В. В. Роль диффузии в формировании неактивных зон в пористых реакционно-диффузионных средах// Мат. модел. — 2006. — 18, № 12. — С. 88–94.
13. Кольцов Н. И., Андреев В. В. Об особенностях протекания простых и сложных реакций в пористых зернах катализатора// Кинетика и катализ. — 1995. — 36, № 1. — С. 77–81.
14. Andreev V. V. Conditions required to maximise the productivity of porous catalyst granules with a controlled activity profile// Mendeleev Commun. — 1998. — 2. — P. 77–79.
15. Andreev V. V. A mathematical treatment of the use of ultrasound in homogeneous and heterogeneous catalysis// Ultrason. Sonochem. — 1999. — 6, № 1–2. — P. 21–24.
16. Andreev V. V. A mathematical treatment of the use of ultrasound in a catalytic reactor with controlled activity profile// Proc. 15th Int. Symp. “Nonlinear Acoustics at the Turn of the Millenium” (Göttingen, Germany, 1–4 September 1999). — Melville–New York: Am. Inst. Phys., 2000. — P. 469–472.
17. Andreev V. V., Koltsov N. I. Optimal catalyst distribution on a non-isothermal porous granule for a mono-irreversible reaction with arbitrary kinetics// Acta Chim. Sloven. — 1995. — 42, № 1. — P. 43–46.
18. Andreev V. V., Koltsov N. I., Ivanova A. F., Konstantinova N. V. On the possibility of increasing the effectiveness of a porous catalyst granule for a simple reaction in a non-stationary regime// Mendeleev Commun. — 1995. — 4. — P. 152–153.
19. Ellery A. J., Simpson M. J. An analytical method to solve a general class of nonlinear reactive transport models// Chem. Eng. J. — 2011. — 169, № 1–3. — P. 313–318.
20. Hernandez Aguirre A., Morales Cabrera M. A., Morales Zarate E., Rivera V. M., Puebla H., Hernandez Martinez E. Non-isothermal effectiveness factor for catalytic particles with non-Fickian diffusion// Int. J. Chem. Reactor Eng. — 2017. — 15, № 5.
21. Król G., Szukiewicz M. Conditions of dead zone forming in porous catalyst pellets// Chem. Process Eng. — 2018. — 39, № 1. — P. 129–138.
22. Król G., Szukiewicz M., Chutkowski M. Formation of dead zone in catalytic particles in catalysis and biocatalysis — new alternative method of determination// Can. J. Chem. Eng. — 2019.
23. Satterfield C. N., Sherwood T. K. The Role of Diffusion in Catalysts. — London: Addison-Wesley, 1963.
24. Simpson M. J., Ellery A. J. An analytical solution for diffusion and nonlinear uptake of oxygen in a spherical cell// Appl. Math. Model. — 2012. — 36, № 7. — P. 3329–3334.
25. Szukiewicz M. K. Efficient numerical method for solution of boundary value problems with additional conditions// Brazil. J. Chem. Eng. — 2017. — 34, № 3. — P. 873–883.
26. York R. L., Bratlie K. M., Hile L. R., Jang L. K. Dead zones in porous catalysts: Concentration profiles and efficiency factors// Catal. Today. — 2011. — 160. — P. 204–212.

Андреев Всеволод Владимирович

Чувашский государственный университет имени И. Н. Ульянова, Чебоксары

E-mail: andreev_vsevolod@mail.ru