КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ, 2020, том 61, № 6, с. 888–892

УДК 544.47;66.097

ВЛИЯНИЕ НЕОДНОРОДНОСТИ ПОТОКА НА ХИМИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС В ЗЕРНЕ КАТАЛИЗАТОРА ПРИ НАЛИЧИИ ВНУТРИДИФФУЗИОННОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ

© 2020 г. С. Г. Заварухин[a, b, *], Р. Г. Кукушкин[a]

[a]*ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия*

[b]*ФГБОУ ВО Новосибирский государственный технический университет, просп. К. Маркса, 20, Новосибирск, 630073 Россия*

**e-mail: zsg@catalysis.ru*

Поступила в редакцию 05.03.2020 г.
После доработки 18.03.2020 г.
Принята к публикации 07.04.2020 г.

Зерно катализатора, находясь в реакторе со стационарным слоем, окружено неоднородным потоком, т.к. концентрация реагента меняется при движении реакционной смеси сквозь слой. В настоящей работе рассмотрена задача о сферическом зерне, помещенном в неоднородный поток с линейной зависимостью концентрации реагента от продольной координаты реактора при наличии внутридиффузионного сопротивления в зерне катализатора. Для случая реакции первого порядка получено аналитическое решение для распределения концентрации реагента внутри зерна. Показано, что по сравнению с зерном в однородном потоке концентрация реагента увеличивается в лобовой полусфере зерна и уменьшается в его тыльной полусфере, а степень использования зерна не меняется, т.к. повышение скорости реакции в лобовой полусфере компенсируется ее снижением в тыльной полусфере.

Ключевые слова: зерно катализатора, неоднородный поток, реакция первого порядка, степень использования зерна, аналитическое решение

DOI: 10.31857/S0453881120060180

ВВЕДЕНИЕ

Реакторы со стационарным слоем катализатора широко используются как в промышленности, так и в лабораторной практике [1]. Например, при разработке процесса получения моторных топлив путем гидрирования растительных масел большая часть экспериментов проведена в реакторах со стационарным слоем катализатора [2].

Одним из факторов, снижающих эффективность использования катализатора, является внутридиффузионное торможение. При рассмотрении влияния внутренней диффузии на химический процесс в зерне катализатора используют квазигомогенную модель [3]. Уравнение для сферического зерна в рамках данной модели в случае реакции первого порядка A → B и постоянства коэффициента диффузии имеет вид

$$D\left(\frac{\mathrm{d}^2c}{\mathrm{d}R^2}+\frac{2}{R}\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}R}\right)=kc,$$

где c – концентрация реагента A, R – расстояние от центра зерна до выбранной точки, D – эффективный коэффициент диффузии, k – константа скорости реакции, скорость реакции отнесена к единице объема зерна.

Для уравнения ставятся граничные условия: ограниченность решения при $R = 0$ и $c(b) = c_0$, где b – радиус зерна, c_0 – концентрация реагента во внешнем потоке.

Для решения уравнения используют безразмерные переменные: $y = c/c_0$, $x = R/b$, в которых уравнение и граничные условия принимают вид

Сокращения и обозначения: z – продольная координата реактора; d – характерный размер зерна; b – радиус зерна; R – расстояние от центра зерна до выбранной точки; x – безразмерное расстояние от центра зерна до выбранной точки; ϑ – угол между осью z и радиус-вектором выбранной точки; u – среднерасходная скорость реакционной смеси в стационарном слое катализатора; c – концентрация реагента; c_0 – концентрация реагента в однородном потоке или концентрация реагента в неоднородном потоке при $z = 0$; y – безразмерная концентрация реагента; D – эффективный коэффициент диффузии; k – константа скорости реакции; ψ – параметр Тиле; ε – безразмерный коэффициент неоднородности потока; Δ – изменение величины или оператор Лапласа; f – вспомогательная функция; C_1, C_2, A_1, A_2 – неопределенные константы; V_0 – объем зерна.

$$\frac{d^2y}{dx^2} + \frac{2}{x}\frac{dy}{dx} = \psi^2 y, \qquad (1)$$
$$y(0) < \infty, \quad y(1) = 1,$$

где ψ – параметр Тиле,

$$\psi = b\sqrt{\frac{k}{D}}.$$

Общее решения уравнения имеет вид

$$y(x) = C_1\frac{\mathrm{sh}(\psi x)}{x} + C_2\frac{\mathrm{ch}(\psi x)}{x}. \qquad (2)$$

Второй член, как неограниченный при $x \to 0$, отбрасывают и, используя граничное условие $y(1) = 1$, окончательное решение записывают в виде

$$y(x) = \frac{\mathrm{sh}(\psi x)}{x\,\mathrm{sh}(\psi)}.$$

При выводе данной зависимости предполагалось, что концентрация реагента на внешней поверхности зерна в каждой точке одна и та же. Но если зерно находится в реакторе, например, в реакторе со стационарным слоем катализатора, то концентрация реагента уменьшается вдоль реактора и не является постоянной. На поверхности катализатора концентрация реагента также падает в направлении потока, т.е. она выше на лобовой поверхности зерна и ниже на тыльной. В кинетических экспериментах из-за малости размера зерна (менее 1 мм) изменением концентрации реагента на зерне пренебрегают. Но в промышленных реакторах, в которых используются зерна размером 2–50 мм, оно может быть заметным. Относительное изменение концентрации реагента на зерне можно оценить на основе уравнения и решения для реактора идеального вытеснения в случае реакции первого порядка, которые имеют вид

$$u\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}z} = -kc,$$
$$c = c_0\exp\left(-\frac{k}{u}z\right),$$

где u – среднерасходная скорость реакционной смеси в стационарном слое, z – продольная координата реактора, скорость реакции отнесена к единице объема слоя катализатора.

Относительное изменение концентрации реагента на зерне оценивается как отношение диаметра зерна d к характерному размеру изменения концентрации, равному u/k:

$$\frac{\Delta c}{c_0} = \frac{dk}{u}.$$

Например, по данным работы [4], посвященной кинетике гидрирования рапсового масла на $Ni–Cu/CeO_2–ZrO_2$-катализаторе, можно оценить значение $\Delta c/c_0$. Принимая следующие значения параметров: диаметр частиц катализатора 0.75 мм, температура 360°C, константа скорости реакции 3.3 ч$^{-1}$, объем катализатора 5 см^3, время контакта 0.4 ч, внутренний диаметр реактора 13 мм, значение $\Delta c/c_0$ получается равным примерно 0.2.

Целью настоящей работы является описание влияния неоднородности потока на химический процесс в зерне при наличии внутридиффузионного сопротивления, а именно расчет распределения концентрации реагента внутри зерна и степени использования катализатора.

УРАВНЕНИЕ ДЛЯ ЗЕРНА В НЕОДНОРОДНОМ ПОТОКЕ

Учитывая, что на размере зерна концентрация реагента меняется не сильно, зависимость концентрации вне зерна от продольной координаты можно аппроксимировать линейной зависимостью

$$c(z) = c_0\left(1 - \varepsilon\frac{z}{b}\right),$$

где ось z совпадает с направлением движения реакционной смеси, ε – безразмерный коэффициент неоднородности потока. Например, при $\varepsilon = 0.1$, концентрация реагента на размере радиуса зерна меняется на 10%.

На рис. 1 показана схема расположения зерна в неоднородном потоке с обозначениями переменных. R, ϑ – сферические координаты, ϑ - угол между осью z и радиус-вектором выбранной точки, наклонная линия иллюстрирует изменение концентрации реагента во внешнем потоке. При $z = 0$ $c = c_0$.

В сферических координатах концентрация реагента вне зерна будет иметь вид

$$c(R,\vartheta) = c_0\left(1 - \varepsilon\frac{R\cos(\vartheta)}{b}\right).$$

Внутри зерна, с учетом осевой симметрии, безразмерная концентрация реагента описывается функцией $y(x, \vartheta)$. На поверхности зерна безразмерная концентрация совпадает с концентрацией во внешнем потоке:

$$y(1,\vartheta) = 1 - \varepsilon\cos(\vartheta). \qquad (3)$$

Концентрация реагента внутри зерна подчиняется уравнению [3]:

$$D\Delta c = kc,$$

где Δ – оператор Лапласа.

В безразмерных переменных уравнение имеет вид

$$\Delta y = \psi^2 y.$$

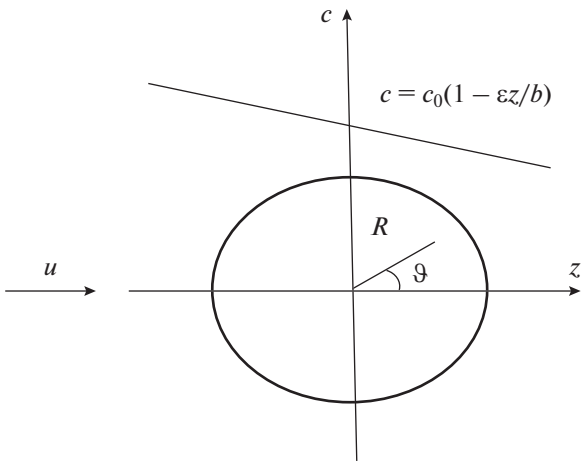

Рис. 1. Схема расположения зерна в неоднородном потоке.

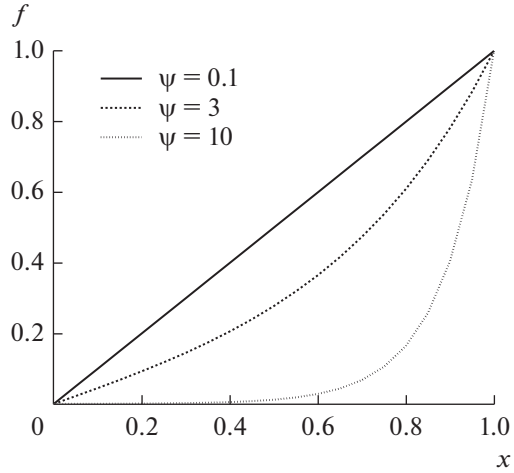

Рис. 2. График функции $f(x)$ при различных значения параметра Тиле.

С учетом осевой симметрии уравнение в сферической системе координат будет

$$\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} + \frac{2}{x}\frac{\partial y}{\partial x} + \frac{1}{x^2 \sin(\vartheta)}\frac{\partial}{\partial \vartheta}\left(\sin(\vartheta)\frac{\partial y}{\partial \vartheta}\right) = \psi^2 y. \quad (4)$$

На функцию $y(x, \vartheta)$ кроме граничного условия (3) накладывается еще условие ограниченности при $x \to 0$.

РЕШЕНИЕ УРАВНЕНИЯ И ЕГО АНАЛИЗ

Учитывая граничное условие при $x = 1$ (3), решение уравнения (4) будем искать в виде

$$y(x, \vartheta) = \frac{\operatorname{sh}(\psi x)}{x \operatorname{sh}(\psi)} - \varepsilon \cos(\vartheta) f(x),$$

где $f(x)$ – пока неизвестная функция.

После подстановки в уравнение (4) получим уравнение для $f(x)$:

$$\frac{d^2 f}{dx^2} + \frac{2}{x}\frac{df}{dx} - \left(\frac{2}{x^2} + \psi^2\right) f = 0. \quad (5)$$

Граничные условия для $f(x)$ будут:

$$f(0) < \infty, \quad f(1) = 1.$$

Полученное уравнение имеет аналитическое решение [5]:

$$f(x) = C_1 \frac{(\psi x - 1) e^{\psi x}}{x^2} + C_2 \frac{(\psi x + 1) e^{-\psi x}}{x^2},$$

где C_1 и C_2 – неопределенные константы.

Данное решение можно записать также через гиперболические функции, используя зависимости

$$e^{\psi x} = \operatorname{ch}(\psi x) + \operatorname{sh}(\psi x), \quad e^{-\psi x} = \operatorname{ch}(\psi x) - \operatorname{sh}(\psi x),$$

$$f(x) = A_1 \frac{\operatorname{ch}(\psi x)\psi x - \operatorname{sh}(\psi x)}{x^2} + A_2 \frac{\operatorname{sh}(\psi x)\psi x - \operatorname{ch}(\psi x)}{x^2}, \quad (6)$$

(6)

где A_1 и A_2 – неопределенные константы.

Решение (6) можно вывести также другим способом. Продифференцируем уравнение (1) по x:

$$\frac{d^3 y}{dx^3} + \frac{2}{x}\frac{d^2 y}{dx^2} - \left(\frac{2}{x^2} + \psi^2\right)\frac{dy}{dx} = 0.$$

Из полученного уравнения следует, что функция $\frac{dy}{dx}$ удовлетворяет уравнению (5), и общее решение для этого уравнения можно получить путем дифференцирования общего решения (2).

Константы A_1 и A_2 находим из граничных условий.

Из $f(0) < \infty$ и $f(1) = 1$ следует

$$A_1 = \frac{1}{\operatorname{ch}(\psi)\psi - \operatorname{sh}(\psi)}, \quad A_2 = 0.$$

В результате функция $f(x)$ будет

$$f(x) = \frac{\operatorname{ch}(\psi x)\psi x - \operatorname{sh}(\psi x)}{x^2(\operatorname{ch}(\psi)\psi - \operatorname{sh}(\psi))}.$$

Функция $f(x)$ обладает следующими свойствами: $f(0) = 0$, является монотонно возрастающей и $f(1) = 1$. При $\psi \to 0$ $f(x) \to x$, а при больших ψ функция $f(x)$ отлична от нуля только в тонком слое y поверхности зерна с характерной толщиной $1/\psi$.

График функции $f(x)$ при различных значения параметра Тиле показан на рис. 2.

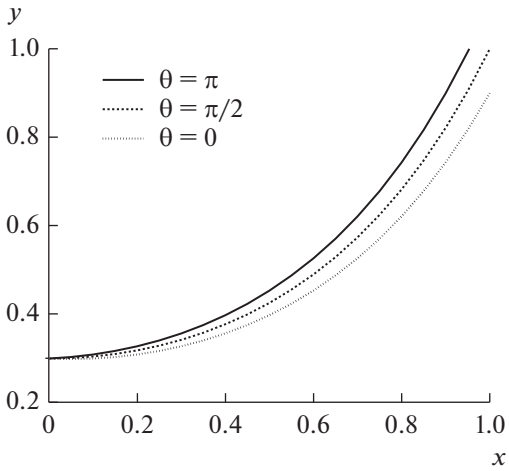

Рис. 3. Профили $y(x)$ при $\psi = 3$, $\varepsilon = 0.1$ и различных значениях ϑ.

Выражение для безразмерной концентрации реагента внутри зерна будет иметь вид

$$y(x,\vartheta) = \frac{\mathrm{sh}(\psi x)}{x\,\mathrm{sh}(\psi)} - \varepsilon\cos(\vartheta)\frac{\mathrm{ch}(\psi x)\psi x - \mathrm{sh}(\psi x)}{x^2(\mathrm{ch}(\psi)\psi - \mathrm{sh}(\psi))}. \quad (7)$$

Анализ решения (7) показывает, что в области $0 \le \vartheta < \pi/2$ (тыльная часть зерна) концентрация уменьшается по сравнению с таковой в однородном потоке, а при $\pi/2 < \vartheta \le \pi$ (лобовая часть зерна) – увеличивается. Наибольшие отклонения наблюдаются при $x = 1$, $\vartheta = 0$ и $\vartheta = \pi$. При $\vartheta = \pi/2$ профиль $y(x)$ совпадает с профилем в однородном потоке. Значение концентрации в центре зерна такое же, как и для однородного потока, и равно $\psi/\mathrm{sh}(\psi)$. Однако это значение не является минимальным, т.к. точка минимума концентрации смещается по оси z в тыльную область зерна. При $\psi \to 0$ распределение концентрации внутри зерна совпадает с распределением концентрации во внешнем потоке:

$$y(x,\vartheta) = 1 - \varepsilon x\cos(\vartheta).$$

На рис. 3 показаны профили $y(x)$ при $\psi = 3$, $\varepsilon = 0.1$ и различных значениях ϑ.

Степень использования зерна η рассчитывается через интеграл по объему зерна:

$$\eta = \frac{1}{kc_0V_0}\int kcdV = \frac{1}{V_0}\int ydV,$$

где V_0 – объем зерна.

Интеграл по объему зерна от второго члена в выражении (7) равен нулю. Это означает, что при линейной зависимости концентрации реагента от продольной координаты реактора степень использования зерна такая же, как и в однородном потоке, и увеличение скорости реакции в лобовой части зерна компенсируется уменьшением скорости реакции в тыльной части.

Можно заметить, что данная задача легко обобщается на случай, когда концентрация реагента вне зерна зависит линейно не только от координаты z, но и от других декартовых координат. Если перейти в новую систему координат, в которой ось z располагается параллельно градиенту концентрации, то более общая задача сводится к вышерассмотренной.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе рассмотрена задача о сферическом зерне, помещенном в неоднородный поток с линейной зависимостью концентрации реагента от продольной координаты реактора при наличии внутридиффузионного сопротивления. Для случая реакции первого порядка получено аналитическое решение для распределения концентрации реагента внутри зерна. Показано, что по сравнению с зерном в однородном потоке концентрация реагента увеличивается в лобовой полусфере и уменьшается в тыльной полусфере катализатора, а степень использования зерна не меняется, т.к. повышение скорости реакции в лобовой полусфере компенсируется ее снижением в тыльной полусфере.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 18-43-08002).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Аэров М.Э., Тодес О.М., Наринский Д.А.* Аппараты со стационарным зернистым слоем. Москва: Химия, 1979. 176 с.
2. *Sotelo-Boyas R., Trejo-Zarraga F., de Jesus Hernandez-Loyo F.* Hydroconversion of Triglycerides into Green Liquid Fuels. Hydrogenation. 2012. 187 p. https://doi.org/10.5772/48710
3. *Малиновская О.А., Бесков И.С., Слинько М.Г.* Моделирование каталитических процессов на пористых зернах. Новосибирск: Наука, 1975. 266 с.
4. *Селищева С.А., Лебедев М.Ю., Решетников С.И., Трусов Л.И., Яковлев В.А.* // Катализ в промышленности. 2013. № 5. С. 73.
5. *Камке Э.* Справочник по обыкновенным дифференциальным уравнениям. Москва: Наука, 1965. 704 с.

The Effect of Flow Nonuniformity on the Chemical Process in the Catalyst Grain in the Presence of Intradiffusion Resistance

S. G. Zavarukhin[1, 2, *] and R. G. Kukushkin[1]

[1]*Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, pr. Akademika Lavrentieva 5, Novosibirsk, 630090 Russia*

[2]*Novosibirsk State Technical University, pr. K. Marksa 20, Novosibirsk, 630073 Russia*

**e-mail: zsg@catalysis.ru*

The catalyst grain, being in the reactor with a stationary layer, is surrounded by an non-uniform flow, because the reagent concentration changes as the reaction mixture moves through the bed. In this paper, we consider the problem of a spherical grain placed in an non-uniform stream with a linear dependence of the reagent concentration on the longitudinal coordinate of the reactor in the presence of intradiffusion resistance in the catalyst grain. For the first-order reaction, an analytical solution is obtained for the distribution of the concentration of the reagent inside the grain. It is shown that, in comparison with grain in a uniform flow, the reagent concentration increases in the frontal hemisphere of grain and decreases in its rear hemisphere, and catalyst effectiveness factor does not change, because an increase in the reaction rate in the frontal hemisphere is compensated by a decrease in the reaction rate in the back hemisphere.

Keywords: catalyst grain, non-uniform flow, first-order reaction, catalyst effectiveness factor, analytical solution