

акции, протекающей по схеме (1) в нестационарном режиме, квазигомогенная модель в безразмерной форме запишется так:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial U_1}{\partial t_1} &= x^{-\alpha} \frac{\partial}{\partial x} \left\{ x^\alpha \frac{\partial U_1}{\partial x} \right\} - \\
 &\quad - \varphi^2 \left\{ r_1 (U_1, \theta) / \tilde{r}_{01} + k_{31} r_3 (U_1, \theta) / \tilde{r}_{03} \right\} \\
 D \frac{\partial U_2}{\partial t_1} &= x^{-\alpha} \frac{\partial}{\partial x} \left\{ x^\alpha \frac{\partial U_2}{\partial x} \right\} + \\
 &\quad + C_0 D \varphi^2 \left\{ r_1 (U_1, \theta) / \tilde{r}_{01} - k_{21} r_2 (U_2, \theta) / \tilde{r}_{02} \right\} \\
 \frac{1}{\Psi} \frac{\partial \theta}{\partial t_1} &= x^{-\alpha} \frac{\partial}{\partial x} \left\{ x^\alpha \frac{\partial \theta}{\partial x} \right\} + \\
 &\quad + \varphi^2 \beta \left\{ r_1 (U_1, \theta) / \tilde{r}_{01} + q_{21} k_{21} r_2 (U_2, \theta) / \tilde{r}_{02} + q_{31} k_{31} r_3 (U_1, \theta) / \tilde{r}_{03} \right\}
 \end{aligned} \tag{2}$$

Начальные условия зададим в виде:

$$\begin{aligned}
 t_1 = t_0 : U_1(x, t_0) &= U_1^0(x), \\
 U_2(x, t_0) &= U_2^0(x), \\
 \theta(x, t_0) &= \theta^0(x)
 \end{aligned} \tag{3}$$

Граничные условия, учитывающие наличие сопротивлений в пограничном слое массо- и теплообмену между потоком внешней реакционной смеси и внешней поверхностью пористой гранулы катализатора, запишутся так:

$$\begin{aligned}
 x = 0 : \frac{dU_1}{dx} &= 0, \quad \frac{dU_2}{dx} = 0, \quad \frac{d\theta}{dx} = 0 \\
 x = 1 : \frac{dU_1}{dx} &= B_1 (U_1(1, t_1) - U_{01}(t_1)), \\
 \frac{dU_2}{dx} &= B_2 (U_2(1, t_1) - U_{02}(t_1)), \\
 \frac{d\theta}{dx} &= B_T (\theta(1, t_1) - \theta_0(t_1)).
 \end{aligned} \tag{4}$$

Здесь $x = r/R_S$ – безразмерное расстояние; r – текущее расстояние от центра гранулы; R_S – радиус гранулы;

$t_1 = t / \tau_d$ – безразмерное время; $\tau_d = R_S^2 / D_1^*$ – характерное время диффузии вещества A_1 в порах гранулы; D_i^* – эффективный коэффициент диффузии вещества A_i в порах гранулы ($i = 1, 2, 3$); $D = D_1^* / D_2^*$; $\Psi = \tau_d / \tau_h$; $\tau_h = (R_S^2 c \rho) / \lambda^*$ – характерное время теплопереноса в грануле; c – эффективная удельная теплоемкость гранулы, а ρ – ее эффективная плотность; λ^* – эффективный коэффициент теплопроводности пористой гранулы катализатора; $U_i = C_i(x, t_1) / \tilde{C}_{0i}$ – текущая безразмерная концентрация вещества A_i ($i = 1, 2, 3$); \tilde{C}_{0i} – постоянное во времени значение концентрации вещества A_i во внешней реакционной смеси вдали от пористой гранулы катализатора ($i = 1, 2, 3$); $\theta = T(x, t_1) / \tilde{T}_0$ – текущая безразмерная температура; \tilde{T}_0 – постоянное во времени значение температуры внешней реакционной смеси вдали от гранулы; $U_{0i} = C_{0i}(t_1) / \tilde{C}_{0i}$, $i = 1, 2, 3$; $\theta_0 = T_0(t_1) / \tilde{T}_0$; $T_0(t_1)$ и $C_{0i}(t_1)$, $i = 1, 2, 3$ – изменяющиеся во времени значения соответственно температуры и концентрации вещества A_i ($i = 1, 2, 3$) во внешней реакционной смеси на таком расстоянии от пористой гранулы, где еще можно пренебречь влиянием самой гранулы на течение смеси; $\beta = (-\Delta H_1) \tilde{C}_{01} D_1^* / (\lambda^* \tilde{T}_0)$; $-\Delta H_i$, $i = 1, 2, 3$ – соответственно энтальпии реакций $A_1 \xrightarrow{r_1} A_2$, $A_2 \xrightarrow{r_2} A_3$ и $A_1 \xrightarrow{r_3} A_3$ в схеме (1); $q_{21} = \Delta H_2 / \Delta H_1$; $q_{31} = \Delta H_3 / \Delta H_1$; $\varphi = \sqrt{\tilde{r}_{01} R_S^2 / (\tilde{C}_{01} D_1^*)}$ – параметр Тиле; $\tilde{r}_{01} = r_1(\tilde{C}_{01}, \tilde{T}_0)$; $\tilde{r}_{02} = r_2(\tilde{C}_{02}, \tilde{T}_0)$; $\tilde{r}_{03} = r_3(\tilde{C}_{01}, \tilde{T}_0)$; $k_{21} = \tilde{r}_{02} / \tilde{r}_{01}$; $k_{31} = \tilde{r}_{03} / \tilde{r}_{01}$; α – параметр, зависящий от геометрической формы пористой

гранулы катализатора ($\alpha = 0$ – пластинчатая, $\alpha = 1$ – цилиндрическая, $\alpha = 2$ – сферическая); $B_1 = R_S \beta_1 / D_1^*$; $B_2 = R_S \beta_2 / D_2^*$; β_1 и β_2 – коэффициенты массообмена между внешней реакционной смесью и внешней поверхностью пористой гранулы по веществам A_1 и A_2 соответственно; $B_T = R_S \beta_T / \lambda^*$; β_T – коэффициент теплообмена между внешней реакционной смесью и внешней поверхностью пористой гранулы катализатора. Производительность пористой гранулы катализатора по исходному веществу A_1 определяется по формуле:

$$J_1(t_1) = - \frac{S \tilde{C}_{01} D_1^*}{R_S} \frac{dU_1(x, t_1)}{dx} \Big|_{x=1} . \quad (5)$$

Здесь S – площадь внешней поверхности пористой гранулы катализатора. В случае сферической гранулы ($\alpha = 2$) она равна площади поверхности сферы радиуса R_S . При $\alpha = 1$ она равна площади боковой поверхности цилиндрической гранулы. В случае пористой гранулы пластинчатой формы ($\alpha = 0$) равна удвоенной площади ее поверхности, перпендикулярной оси x . Аналогично можно определить производительность пористой гранулы катализатора по целевому продукту реакции A_2 :

$$J_2(t_1) = - \frac{S \tilde{C}_{02} D_2^*}{R_S} \frac{dU_2(x, t_1)}{dx} \Big|_{x=1} . \quad (6)$$

Усредненная за время τ , измеряемого также в единицах τ_d , производительность определяется так:

$$\tilde{J}_i = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau J_i(t) dt, \quad i = 1, 2 \quad (7)$$

Определим параметры Ω_1 и Ω_2 , представляющие собой отношение величины \tilde{J}_1 (или \tilde{J}_2) к производительности пористой гранулы катализатора \tilde{J}_{1S} по веществу A_1 (или \tilde{J}_{2S} по

веществу A_2) в установившемся режиме, т.е. при $\partial U_1/\partial t_1 = 0$, $\partial U_2/\partial t_1 = 0$ и $\partial \theta/\partial t_1 = 0$:

$$\Omega_1 = \tilde{J}_1/\tilde{J}_{1S}, \quad \Omega_2 = \tilde{J}_2/\tilde{J}_{2S}. \quad (8)$$

Величина Ω_1 (или Ω_2) определяет насколько вещество A_1 (или A_2) в нестационарном режиме расходуется (или образуется) интенсивнее или медленнее по сравнению со стационарным режимом в ходе реакции (1).

Результаты исследования модели

Предположим, что скорости реакций в схеме (1) соответственно описываются уравнениями типа Ленгмюра-Хиншельвуда:

$$R_1(U_1, \theta) = r_1(C_1, T)/\tilde{r}_{01} = \frac{U_1^{n_1} (1 + \varepsilon_1)^{l_1} e^{\gamma_{11}(1-1/\theta)}}{\left(1 + \varepsilon_1 U_1^{m_1} e^{\gamma_{01}(1/\theta-1)}\right)^{l_1}} \quad (9)$$

$$R_2(U_2, \theta) = r_2(C_2, T)/\tilde{r}_{02} = \frac{U_2^{n_2} (1 + \varepsilon_2)^{l_2} e^{\gamma_{12}(1-1/\theta)}}{\left(1 + \varepsilon_2 U_2^{m_2} e^{\gamma_{02}(1/\theta-1)}\right)^{l_2}}$$

$$R_3(U_1, \theta) = r_3(C_1, T)/\tilde{r}_{03} = \frac{U_1^{n_3} (1 + \varepsilon_3)^{l_3} e^{\gamma_{13}(1-1/\theta)}}{\left(1 + \varepsilon_3 U_1^{m_3} e^{\gamma_{03}(1/\theta-1)}\right)^{l_3}}$$

Здесь R – универсальная газовая постоянная; $\varepsilon_i = \kappa_{0i} \tilde{C}_{0i}^{m_i} e^{E_{0i}/R\tilde{T}_0}$; $\gamma_{1i} = E_{1i}/(R\tilde{T}_0)$; $\gamma_{0i} = E_{0i}/(R\tilde{T}_0)$; n_i , m_i , l_i , k_{0i} , E_{1i} и E_{0i} ($i=1,2,3$)- параметры, характеризующие каждую конкретную гетерогенную каталитическую реакцию вида (1); R – универсальная газовая постоянная.

Рассмотренная математическая модель совместного протекания треугольной реакции (1) и диффузии веществ A_i ($i=1, 2, 3$) в пористой грануле катализатора была исследована с использованием пакета MATLAB. Моделирование было прове-

дено при следующих значениях параметров: $\alpha = 0$, $B_1 = 10$, $B_2 = 10$, $B_T = 10$, $\Psi = 1$, $\gamma_{01} = 10$, $\gamma_{02} = 15$, $\gamma_{03} = 10$, $\gamma_{11} = 10$, $\gamma_{12} = 15$, $\gamma_{13} = 15$, $n_1 = 1$, $n_2 = 0.5$, $n_3 = 1$, $l_1 = 1$, $l_2 = 1$, $l_3 = 1$, $m_1 = 1$, $m_2 = 1$, $m_3 = 1$, $\varepsilon_1 = 5$, $\varepsilon_2 = 5$, $\varepsilon_3 = 5$, $k_{21} = 0.1$, $k_{31} = 0.1$, $C_0 = 1$, $D = 1$, $\beta = 0.1$, $\varphi^2 = 0.1$, $q_{21} = -1$, $q_{31} = -1$, $t_{\max} = 5$ – продолжительность переходного процесса, в течение которой происходило усреднение величин \bar{j}_1 и \bar{j}_2 . Результаты численного анализа представлены на рис. 1 – 8.

Зависимость, представленная на рис.1а, свидетельствует, что для указанных выше параметров модели отношение Ω_1 возрастает линейно с ростом интенсивности массообмена B_1 по веществу A_1 между внешней реакционной смесью и пористой гранулой катализатора. Таким образом, в данном случае в переходном режиме происходит более быстрое, чем в стационарном, превращение исходного вещества A_1 в продукты в соответствии со схемой (1). В то же время из рис.1б следует, что с ростом величины B_1 отношение Ω_2 возрастает существенно только, если $B_1 < 20$. Далее с ростом параметра B_1 отношение Ω_2 после нескольких небольших по амплитуде колебаний выходит на постоянный уровень, который меньше 1. Таким образом, хотя переходный режим и приводит к некоторому по сравнению со стационарным увеличению выхода целевого продукта A_2 , но это повышение не такое существенное, как в случае с исходным веществом A_1 . Это указывает на то, что в переходном режиме происходит либо накопление исходного вещества A_1 в порах гранулы, либо более интенсивно начинает идти побочная реакция $A_1 \xrightarrow{r_3} A_3$ в схеме (1).

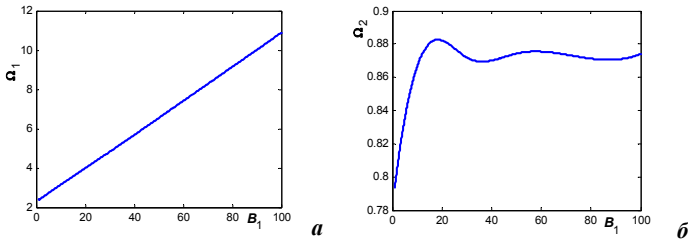


Рис. 1

Результаты численного анализа показали, что отношение Ω_1 практически не зависит от интенсивности массообмена B_2 по веществу A_2 между пористой гранулой катализатора и внешней реакционной смесью. Для указанных параметров модели примерно можно считать $\Omega_1 \approx 3138$ для любых значений B_2 . Из этого следует, что осуществление реакции (1) в переходном режиме ведет к интенсификации процесса по веществу A_1 в сравнении со стационарным режимом. Численный анализ также показал, что рост отношения Ω_2 происходит при $B_2 < 20$. Далее, после нескольких небольших по амплитуде колебаний, величина Ω_2 устанавливается на постоянном уровне около 0.9. Такой результат указывает на то, что при указанных значениях параметров модели рост величины B_2 приводит к большей интенсификации побочной реакции $A_2 \xrightarrow{r_2} A_3$ в схеме (1). Также можно заключить, если цель состоит в увеличении выхода целевого продукта B_2 , т.е. в интенсификации реакции $A_1 \xrightarrow{r_1} A_2$ в схеме (1), то при заданных выше значениях параметров модели рассматриваемую гетерогенную каталитическую реакцию выгоднее осуществлять в стационарном режиме.

Результаты численного исследования продемонстрировали, что с увеличением интенсивности теплообмена B_T между пористой гранулой катализатора и внешней реакционной смесью при $B_T < 20$ происходит быстрый рост величин Ω_1 и Ω_2 .

Затем постепенно эти отношения выходят на постоянные уровни, примерно равные соответственно $\Omega_1 = 3.2$ и $\Omega_2 \approx 0.87$. Это объясняется тем, что с возрастанием параметра B_T вследствие более интенсивного теплообмена с внешней средой в пористой грануле катализатора устанавливается при $\beta > 0$ более низкая средняя температура. При относительно малых значениях B_T ($B_T < 20$) с понижением средней температуры в пористой грануле происходит более медленное общее снижение скоростей реакций r_1 и r_2 в схеме (1) в нестационарном режиме по сравнению со стационарным режимом. Однако при $B_T > 20$ с возрастанием значения параметра B_T средняя температура в пористой грануле катализатора практически перестает меняться. Это приводит к тому, что отношения Ω_1 и Ω_2 перестают зависеть от B_T .

Очевидно, с повышением параметра β увеличивается средняя температура в пористой грануле катализатора. Как видно из рис.2а, б, при этом происходит уменьшение отношений Ω_1 и Ω_2 . Следовательно, для заданных выше параметров модели с ростом величины β , т.е. по мере разогрева гранулы, в нестационарном режиме интенсивности реакций $A_1 \xrightarrow{r_1} A_2$ и $A_1 \xrightarrow{r_3} A_3$ в схеме (1) возрастают медленнее по сравнению с реакцией $A_2 \xrightarrow{r_2} A_3$. Это приводит к падению эффективности нестационарного режима по сравнению со стационарным. Об этом же свидетельствуют кривые, представленные на рис.3 и 4. Здесь видно, что с ростом величин q_{21} и q_{31} отношение Ω_1 линейно падает. Численный анализ показал, что отношения Ω_1 и Ω_2 практически не зависят от значений параметров C_0 , ε_2 (при указанных выше значениях параметров модели $\Omega_1 \approx 3.138$, $\Omega_2 \approx 0.866$); γ_{02} , γ_{12} , γ_{13} , l_2 , m_2 , m_3 , n_2 , n_3 , ψ (при этом $\Omega_1 \approx 3.142$, $\Omega_2 \approx 0.866$). В случае параметров ε_3 , γ_{01} , γ_{03} , γ_{11} , l_3 , q_{21} , q_{31}

отношение Ω_2 остается практически постоянным ($\Omega_2 \approx 0.86$), а значение Ω_1 с их ростом не очень сильно падает и в большинстве случаев линейно (см., например, рис. 3, 4, 6). При изменении параметра D отношение Ω_1 практически не изменяется и равно $\Omega_1 \approx 3.13$. Однако отношение Ω_2 линейно падает с увеличением параметра D (рис.5). Возрастание параметра D соответствует уменьшению интенсивности диффузии в порах гранулы катализатора целевого продукта реакции (1) A_2 относительно исходного вещества A_1 .

При этом в переходном режиме вследствие накапливания вещества A_2 в порах возрастает роль побочной реакции $A_2 \xrightarrow{r_2} A_3$ в схеме (1). В результате этого снижается выход целевого A_2 .

Зависимость отношений Ω_1 и Ω_2 от величины n_1 (порядок реакции) представлена на рис. 7. На рис.8 приведены зависимости этих же отношений Ω_1 и Ω_2 от параметра Тиле ϕ , характеризующего, в частности, геометрию рассматриваемой гетерогенной каталитической системы (например, размер пористой гранулы катализатора, средние радиусы пор и т.д.).

Полученные результаты важны для подбора в промышленных условиях оптимальных режимов осуществления конкретных химических реакций вида (1), протекающих в пористых гранулах катализатора. Они, в частности, позволяют определить эффективно ли эту реакцию проводить в переходном неустановившемся режиме или же более выгоден стационарный режим.

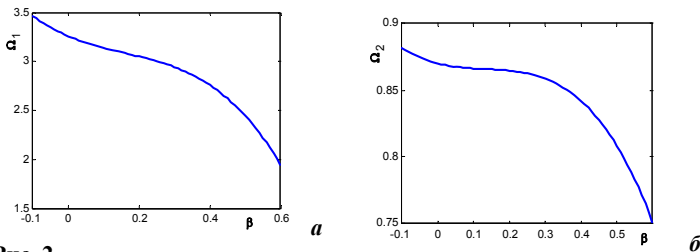


Рис. 2

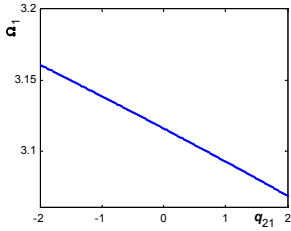


Рис. 3

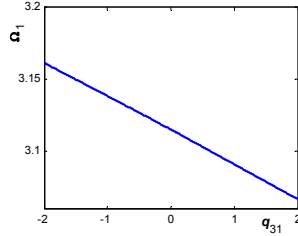


Рис. 4

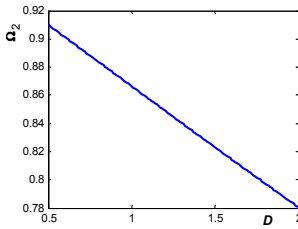


Рис. 5

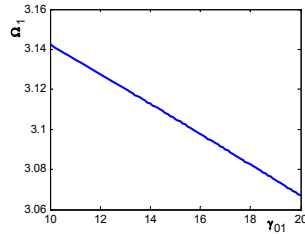


Рис. 6

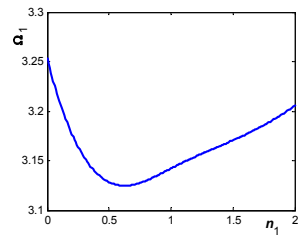
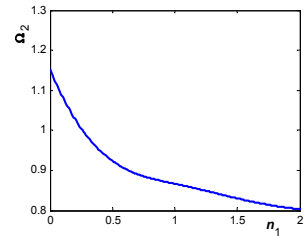


Рис. 7

а



б

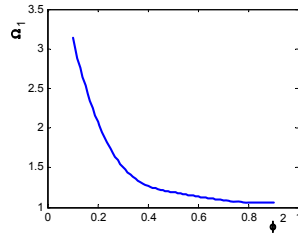
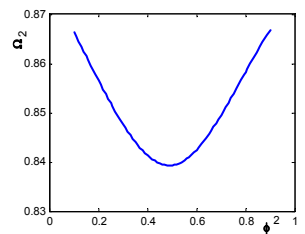


Рис. 8

а



б

Список литературы:

1. Satterfield C.N., Sherwood T.K. The Role of Diffusion in Catalysts. London: Addison-Westley, 1963.
2. Aris R. The Mathematical Theory of Diffusion and Reaction in Permeable Catalysts. Oxford: Clarendon Press. 1975. V.1. 443 p.

**MODELING AND ANALYSIS OF NON-STEADY-STATE
HETEROGENEOUS TRIANGULAR REACTION ON PO-
ROUS CATALYST GRANULE**

Semenova E. N., Andreev V. V.

(Russia, Cheboksary)

On the base of quasi-homogeneous model a non-steady-state triangular catalytic reaction proceeding on the porous catalyst granule of different geometric forms is investigated. The conditions and system parameters values are established at which the considering heterogeneous catalytic reaction proceeds with the maximal effectiveness.