

ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ГЕТЕРОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ ОТ МИКРОСТРУКТУРЫ ПОРИСТОЙ СРЕДЫ

Л. Б. Директор, В. М. Зайченко, И. Л. Майков

Объединенный институт высоких температур РАН, 125412 Москва, director@oivtran.iitp.ru

Разработана математическая модель реагирования в пористой среде, позволяющая в рамках единого подхода рассматривать гетерогенные реакции присоединения (например, пиролиз метана) и разложения (газификация). Получены критериальные соотношения между степенью метаморфизма пористого каркаса, структурным параметром и безразмерным временем. Проведено сравнение характерных времен процессов пиролиза и газификации с результатами модельных расчетов и с экспериментальными данными. Максимальное расхождение не превышает 20 %.

Ключевые слова: пористая среда, структура, пиролиз, гетерогенное реагирование.

Круг физико-химических процессов, при которых происходят химические реакции с фазовыми превращениями в пористых средах, необычайно широк. Это и фильтрация природных углеводородов через пористый коллектор, и газификация и пиролиз, и каталитические реакции на пористых катализаторах, и многое другое. Все эти процессы характеризуются сложной кинетикой и изучены не до конца. В то же время методы математического моделирования позволяют найти общие закономерности подобных реакций, разработать относительно простые методики, позволяющие с приемлемой для инженерных целей точностью рассчитывать технологические процессы и аппараты. В настоящей работе предлагаются безразмерные критерии, характеризующие структуру пористой среды, с помощью которых можно оценить характер изменения скорости гетерогенных реакций.

Пористая среда представляет собой систему достаточно крупных частиц размером ≈ 1 мм (макрочастиц). При моделировании пористой структуры отдельной макрочастицы воспользуемся классическим подходом — моделью хаотично расположенных сфер одинакового диаметра [1]. Рассматривается макрочастица, состоящая из случайной системы сферических, пересекающихся микрочастиц с концентрацией N и радиусом r . Суммарная удельная поверхность микрочастиц в единичном объеме равна $4\pi r^2 N$. Предполагается, что внутренняя поверхность пор макрочастицы равнодоступна для газового реагента. В [1] показано, что вероятность того, что произвольно выбранная точка на поверхности микрочастицы

из-за частичного перекрытия сфер не закрыта другой частицей, равна пористости m . В этом случае удельная поверхность микрочастиц определяется формулой

$$s = 4\pi r^2 Nm. \quad (1)$$

Рассмотрим гетерогенную реакцию в порах макрочастицы, в результате которой пористость частицы изменяется (например, образование пироуглерода при фильтрации метана через нагретый углеродный каркас [2]).

Изменение массы макрочастицы описывается уравнением

$$\frac{dM}{dt} = QS, \quad (2)$$

где M — масса микрочастицы, $Q = F(k, C_S)$ — скорость реагирования, отнесенная к единице поверхности, k — константа скорости реакции, C_S — массовая концентрация реагента на поверхности, S — площадь поверхности частицы, t — время.

Уравнение (2) можно записать в виде

$$\rho_c \frac{dV_p}{dt} = QS, \quad (3)$$

где V_p — объем частицы, ρ_c — плотность твердой фазы. Поделив обе части уравнения (3) на полный объем и принимая во внимание определение пористости, получим уравнение для изменения пористости макрочастицы

$$\frac{dm}{dt} = -qs, \quad (4)$$

где

$$q = \frac{dr}{dt} = f(k, C_S, \rho_c). \quad (5)$$

Соотношение (5) описывает скорость изменения размера микрочастиц пористой среды.

Из уравнений (1), (4), (5) с учетом начального условия

$$s_0 = 4\pi r_0^2 N m_0, \quad (6)$$

где индекс 0 относится к исходному состоянию системы, получаем

$$\frac{ds}{dm} = -\frac{2}{r_0} \sqrt{\frac{s_0}{m_0}} \sqrt{\frac{m}{s}} + \frac{s}{m}. \quad (7)$$

Воспользуемся методами теории подобия и введем безразмерные переменные $F = s/s_0$ (относительная внутренняя поверхность) и $X = 1 - m/m_0$ (степень заполнения пор); при этом $q > 0$.

Уравнение (7) в новых переменных записывается в виде

$$\frac{dF}{dX} = \frac{2\theta_0}{3} \sqrt{\frac{1-X}{F}} - \frac{F}{1-X}, \quad (8)$$

где $\theta_0 = 3m_0/r_0s_0$ — безразмерный структурный параметр.

Уравнение (8) имеет аналитическое решение:

$$F = (1-X)(1 - \theta_0 \ln(1-X))^{2/3}. \quad (9)$$

В случае $q < 0$ (процесс газификации антрацитового штыба [3]) удобнее рассматривать макрочастицу со случайной системой сферических, пересекающихся пор с концентрацией N и радиусом r . При этом уравнение (5) описывает скорость изменения размера пор. Аналогично можно получить уравнения (8) и (9) при $X = 1 - (1-m)/(1-m_0)$ (степень разрушения твердого каркаса); в дальнейшем параметр X будем называть степенью метаморфизма пористого каркаса.

Вид решения уравнения (8) при различных значениях структурного параметра θ_0 показан на рис. 1.

Видно, что характер поведения реакционной поверхности существенно зависит от структурного параметра θ_0 , который характеризует начальное соотношение объемов пор и каркаса. При $\theta_0 > 1$ по мере протекания реакции внутренняя реакционная поверхность возрастает и достигает максимума, в дальнейшем

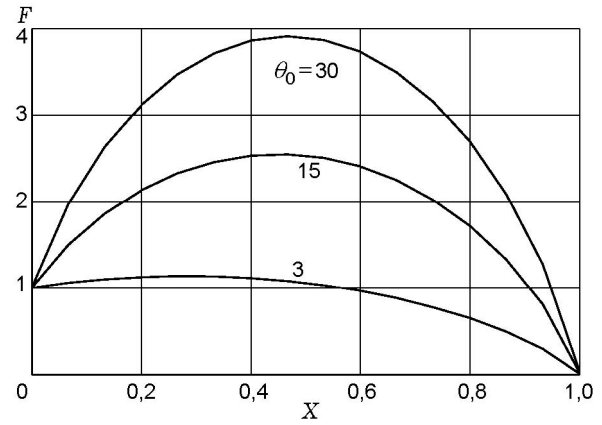


Рис. 1. Зависимость относительной внутренней реакционной поверхности макрочастицы от степени метаморфизма пористого каркаса

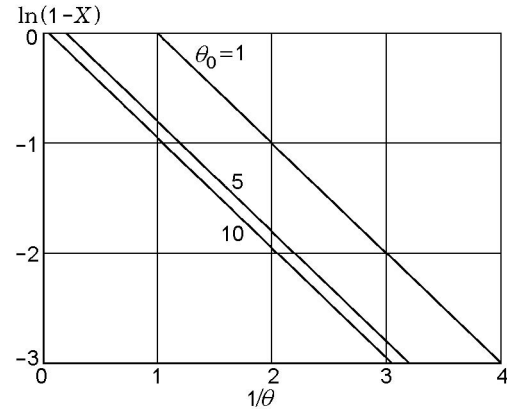


Рис. 2. Зависимость степени метаморфизма пористой частицы от структурного параметра

реакционная поверхность монотонно убывает до нуля.

По аналогии с параметром θ_0 введем текущий структурный параметр $\theta = 3m/rs$. Тогда из (1), (4), (5) получим

$$X = 1 - \exp \frac{\theta - \theta_0}{\theta \theta_0} \quad (10)$$

или

$$\ln(1-X) = \frac{1}{\theta_0} - \frac{1}{\theta}. \quad (11)$$

Зависимость степени метаморфизма пористой частицы от начального и текущего структурного параметра показана на рис. 2. Представленные номограммы позволяют при известных значениях начального структурного

параметра определить зависимости $X(\theta)$ или $\theta(X)$. Степень метаморфизма и текущий структурный параметр являются функциями времени ($X(\theta(t))$ и $\theta(X(t))$), поэтому представленные зависимости — неявные временные. Для получения явных временных зависимостей $X(t)$ или $\theta(t)$ необходимо конкретизировать кинетику процесса в уравнении (5).

Скорость гетерогенной реакции на реакционной поверхности пористой макрочастицы зависит от ее температуры и концентрации газового реагента на поверхности. Образующиеся в результате химической реакции продукты снижают интенсивность диффузии реагента внутри макрочастицы к реакционной поверхности за счет диффузионного торможения слоя продуктов реакции.

Основные допущения математической модели массопереноса в пористой частице можно сформулировать следующим образом.

1. Реагирование на реакционной поверхности частицы имеет порядок n по газовому реагенту:

$$q = \frac{kC_S^n}{\rho_c}. \quad (12)$$

2. Подвод реагента к пористой макрочастице осуществляется через внешний диффузионный слой вне частицы и через образующийся слой газообразных продуктов реакции в порах частицы.

Поток реагента через внешний диффузионный слой можно записать в виде

$$j_D = 4\pi R_p^2 k_D (C_0 - C_{in}). \quad (13)$$

Здесь C_0 — объемная концентрация газового компонента реакции вне макрочастицы; C_{in} — концентрация газового компонента в объеме частицы; R_p — радиус макрочастицы; k_D — коэффициент внешнего массопереноса,

$$k_D = \frac{\text{Nu}D}{2R_p}, \quad (14)$$

где D — коэффициент диффузии газообразного реагента вне макрочастицы; Nu — число Нуссельта.

Поток реагента через слой газообразных продуктов реакции определяется по формуле

$$j_{in} = \frac{4\pi R_p^3 D_{in}}{3} \frac{(C_{in} - C_S)}{\delta}, \quad (15)$$

где D_{in} — коэффициент диффузии газообразного реагента в порах макрочастицы, δ — толщина слоя газообразных продуктов реакции.

Скорость изменения массы реагента на реакционной поверхности запишется как

$$j_S = \frac{4\pi R_p^3}{3} k C_S^n. \quad (16)$$

Используя условие равенства потоков $j_D = j_{in} = j_S$ и уравнения (13), (15), (16), можно определить концентрацию газового компонента на внутренней поверхности макрочастицы в результате решения трансцендентного уравнения

$$C_S = C_0 \left(1 + \frac{kC_S^{n-1} R_p s}{3k_D} + \frac{kC_S^{n-1} \delta}{D_{in}} \right)^{-1}. \quad (17)$$

С учетом (17) уравнение (4) принимает вид

$$\frac{dX}{dt} = \frac{C_0^n}{m_0 \rho_c} \times \frac{ks}{(1 + kC_S^{n-1} R_p s / 3k_D + kC_S^{n-1} \delta / D_{in})^n}. \quad (18)$$

Для реакции первого порядка уравнение (18) упрощается:

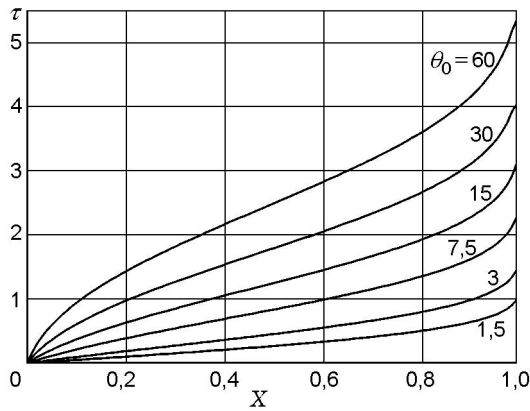
$$\frac{dX}{dt} = \frac{C_0}{m_0 \rho_c} \frac{ks}{1 + kR_p s / 3k_D + k\delta / D_{in}}. \quad (19)$$

Если ввести безразмерное время $\tau = t/t'$, где $t' = m_0 \rho_c / C_0^n k s_0$ — характерное время метаморфизма макрочастицы (отношение массы пор макрочастицы, если бы они были заполнены, к скорости метаморфизма частицы), уравнение (18) запишется в виде

$$\frac{dX}{d\tau} = \frac{F}{(1 + kC_S^{n-1} R_p F s_0 / 3k_D + kC_S^{n-1} \delta / D_{in})^n}. \quad (20)$$

Решения уравнения (20) в координатах «безразмерное время — степень метаморфизма пористой частицы» для порядка реакции $n = 1$ представлены на рис. 3.

Номограмма при известном значении начального безразмерного структурного параметра (все входящие в безразмерный комплекс

Рис. 3. Решения уравнения (16) при $n = 1$

величины могут быть определены экспериментально либо рассчитаны по выбранной модели пористой среды) позволяет определить безразмерное время, за которое пористый каркас достигнет заданной степени метаморфизма (в случае пиролиза метана — степени заполнения пор). Собственно кинетика химической реакции определяется величиной t' .

Размерное время можно рассчитать из соотношения

$$t = \frac{m_0 \rho_c}{C_0^n k s_0} \tau. \quad (21)$$

С учетом определения структурного параметра и уравнения (21) получаем

$$t = \theta_0 \frac{r_0}{3} \frac{\rho_c}{C_0^n k} \tau(\theta_0). \quad (22)$$

Из (22) видно, что размерное время зависит от структурного параметра и радиуса микрочастицы. Для системы сферических микрочастиц с регулярной упаковкой справедливо выражение [1]

$$r_{reg} = \frac{3m_0}{s_0}, \quad (23)$$

где r_{reg} — радиус микрочастиц для модели частиц с регулярной упаковкой (модельный радиус).

С учетом определения структурного параметра получаем

$$r_{reg} = r_0 \theta_0. \quad (24)$$

При $\theta_0 = 1$ модельный радиус совпадает с действительным радиусом микрочастиц. Таким образом, θ_0 представляет собой меру отклонения размера микрочастиц от радиуса, полученного из модели регулярной упаковки. В

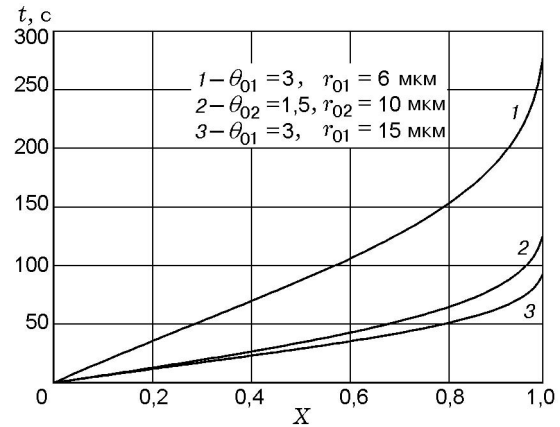


Рис. 4. Зависимость размерного времени от структурного параметра

общем случае величина r_{reg} представляет собой эффективный радиус микрочастиц при регулярной упаковке. С учетом (24) выражение (22) принимает вид

$$t = \frac{r_{reg}}{3} \frac{\rho_c}{C_0^n k} \tau(\theta_0). \quad (25)$$

Таким образом, размерное время прямо пропорционально эффективному радиусу микрочастиц. С увеличением начального структурного параметра размерное время может как увеличиваться, так и уменьшаться.

Пусть для определенности $\theta_{01} > \theta_{02}$ (начальные значения структурных параметров). На рис. 4 показаны зависимости размерного времени от степени метаморфизма пористой частицы при $\theta_{01} = 3$, $\theta_{02} = 1.5$.

Для проверки применимости зависимости (18) проводились оценки времени процессов пиролиза метана и газификации углей.

В качестве исходных данных использовались результаты работы [2], где экспериментально и теоретически исследован процесс пиролиза метана при фильтрации через неподвижную нагретую пористую среду, составленную из гранул технического углерода. Для описания полученных экспериментальных данных в [2] разработана численная модель процесса. На рис. 5 представлены зависимости времени полного заполнения пор от высоты реактора, рассчитанные по численной модели [2] и по уравнению (18).

При расчете по уравнению (20) предполагалась линейная зависимость концентрации метана от высоты реактора, что приводит

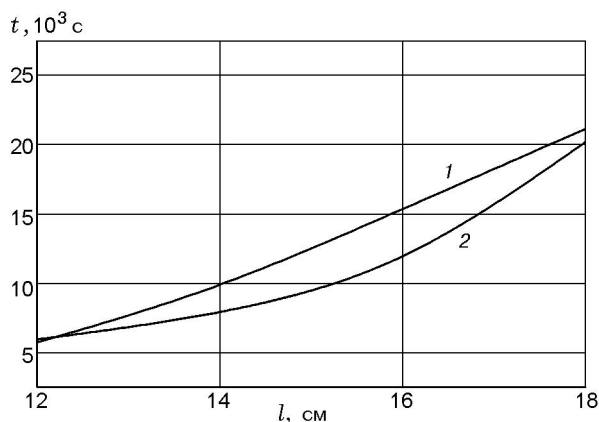


Рис. 5. Зависимость времени пиролиза метана от высоты реактора:

1 — расчет по численной модели [2], 2 — по уравнению (18)

к расхождению результатов в средней части реактора. Среднее время заполнения пор по высоте реактора, рассчитанное по численной модели, составило 3,55 ч, расчет по уравнению (20) — 3,06 ч. Максимальное расхождение 14 %.

В качестве второго примера проведено сравнение результатов расчета процесса газификации углекислым газом антрацитового штыба с экспериментальными данными из работы [3]. Расчеты по формуле (20) проводились при следующих условиях: $s_0 = 100 \text{ м}^{-1}$, $m_0 = 0,07$, $\rho_c = 1400 \text{ кг/м}^3$. Выражение для константы скорости реакции газификации $k = 1,3 \cdot 10^6 \exp(-27600/T) \text{ [м/с]}$ заимствованно из [4].

На рис. 6 представлены экспериментальные [3] и рассчитанные по формуле (20) значения времени газификации углекислым газом антрацитового штыба при различных температурах процесса. Максимальное расхождение между экспериментальными и расчетными данными составляет 20 %.

В данной работе результаты теоретического исследования процессов гетерогенного реагирования в пористых средах обобщены в виде безразмерных критериальных соотношений, позволяющих в рамках единого подхода рассматривать гетерогенные реакции различных типов. Получены безразмерные критериальные соотношения и номограммы для расчета характерного времени реакций как функции структурного параметра и степени метаморфизма

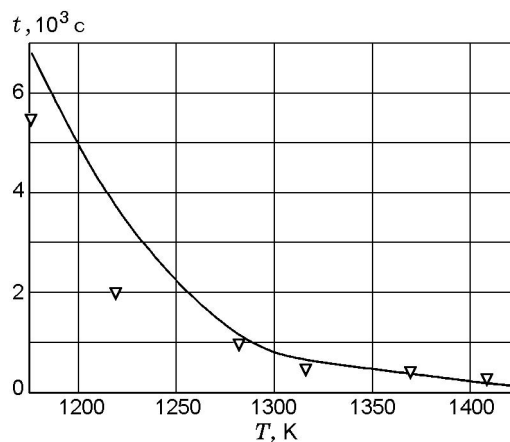


Рис. 6. Зависимость времени газификации антрацитового штыба углекислым газом от температуры процесса:

точки — экспериментальные данные [3], линия — расчет по уравнению (18)

пористого каркаса. Проведенное сравнение характерных времен процессов пиролиза и газификации с результатами модельных расчетов пиролиза метана [2] и с экспериментальными данными по газификации антрацитового штыба [3] показало удовлетворительное согласие. Полученные критериальные зависимости могут использоваться для оценки основных характеристик физико-химических процессов с гетерогенными реакциями как при проведении экспериментальных исследований, так при оценке эффективности работы технологических установок.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хейфец Л. И., Неймарк А. В. Многофазные процессы в пористых средах. М.: Химия, 1982.
2. Директор Л. Б., Зайченко В. М., Майков И. Л. и др. Исследование процесса пиролиза метана при фильтрации через нагретую пористую среду // Теплофизика высоких температур. 2001. Т. 39, № 1. С. 89–96.
3. Жолудов Я. С., Майстренко Ю. А. Кинетика газификации антрацитового штыба. Киев, 1988. (Препринт / АН УССР. ИПМЭ; № 116).
4. Dutta S., Wen C. Y., Belt R. J. Reactivity of coal and char. 1. In carbon dioxide atmosphere // Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1977. V. 16, N 1. P. 20–26.

Поступила в редакцию 18/IX 2001 г.