

Grzegorz KRÓL, Mirosław SZUKIEWICZ

e-mail: ich_gk@prz.edu.pl

Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Wydział Chemiczny, Politechnika Rzeszowska, Rzeszów

Warunki formowania się martwej strefy i jej wielkość dla ziarna katalizatora o kształcie płyty płaskiej

Wstęp

Martwa strefa to część ziarna katalizatora w której reakcja chemiczna nie biegnie – najczęściej na skutek wyczerpania się jednego z reagentów. Taki przypadek może zachodzić dla równań kinetycznych spełniających określone warunki i dostatecznie dużego modułu *Thielego* Φ (większego od pewnej wartości krytycznej Φ_{kr}) [Temkin, 1975; Garcia-Ochoa i Romero, 1988; York i in., 2011]

Zagadnienie martwej strefy w ziarnie katalizatora jest problemem opracowanym dotychczas w dość niewielkim stopniu. Pojawienie się strefy tego typu w ziarnie katalizatora wpływa w istotny sposób na jego działanie, dlatego też dla jego optymalnego wykorzystania i zaprojektowania istotnym jest sprawdzenie, kiedy może się ona wytworzyć i jaką będzie mieć wielkość.

W pracy przedstawiono sposób obliczenia krytycznej wartości modułu *Thielego* Φ_{kr} dla dowolnego typu równania kinetycznego.

Problem martwej strefy w ziarnie katalizatora

Równanie bilansu masy dla izotermicznej, nieodwracalnej reakcji w warunkach stacjonarnych w katalizatorze o geometrii nieskończonej płaskiej płyty opisuje równanie (zapisane w postaci bezwymiarowej, użyte oznaczenia są typowe jak w literaturze):

$$\frac{d^2c}{dx^2} = \Phi^2 R(c) \quad (1)$$

Z warunkami brzegowymi:

$$\left. \frac{dc}{dx} \right|_{x=x_0} = 0, \quad c(1) = 1 \quad (2),(3)$$

W równaniu (1) $R(c)$ jest funkcją kinetyczną. Granicę martwej strefy w powyższych równaniach oznaczono jako x_0 i wielkość tę można wyznaczyć wykorzystując fakt, że stężenie reagenta na granicy martwej strefy spada do zera:

$$c(x_0) = 0 \quad (4)$$

Rozwiązanie analityczne tego problemu można znaleźć tylko w przypadku, gdy $R(c)$ jest funkcją potęgową [York, 2011]. W literaturze brak też algorytmów numerycznych, które by można było wykorzystać do jego rozwiązania. Na przykład dla często wykorzystywanych w opisie procesów katalitycznych równań kinetycznych typu *Langmuira-Hinshelwooda* (L-H) brak jest opracowań omawiających warunki formowania się martwej strefy.

Zależność służącą do określenia krytycznej wartości modułu *Thielego* można wyprowadzić w następujący sposób. Mnożąc obustronnie równ. (1) przez podwojoną pochodną stężenia względem odległości i przekształcając tożsamościowo otrzymuje się:

$$2 \frac{dc}{dx} \frac{d^2c}{dx^2} = \frac{d}{dx} \left[\left(\frac{dc}{dx} \right)^2 \right] = 2 \frac{dc}{dx} \Phi^2 R(c) \quad (5)$$

Obustronne scałkowanie równ. (5) w odpowiednich granicach prowadzi do:

$$\int_{x_0}^x \frac{d}{dx^*} \left[\left(\frac{dc}{dx^*} \right)^2 \right] dx^* = 2\Phi^2 \int_{x_0}^x R(c^*) \frac{dc^*}{dx^*} dx^* = 2\Phi^2 \int_0^c R(c^*) dc^* \quad (6)$$

I dalej:

$$\left[\left(\frac{dc}{dx^*} \right)^2 \right]_{x_0}^x = 2\Phi^2 \int_0^c R(c^*) dc^* \quad (7)$$

Równ. (7) po uwzględnieniu warunku brzegowego (2) można zapisać w prostszej postaci:

$$\frac{dc}{dx} = \sqrt{2} \Phi \sqrt{\int_0^c R(c^*) dc^*} \quad (8)$$

Rozdzielenie zmiennych w równ. (8) i powtórne jego scałkowanie, daje wyrażenie:

$$\sqrt{2} \Phi (x - x_0) = \int_0^c \frac{dc^{**}}{\sqrt{\int_0^{c^{**}} R(c^*) dc^*}} \quad (9)$$

Uwzględniając warunek brzegowy (3) w równaniu (9) otrzymuje się:

$$\sqrt{2} \Phi (1 - x_0) = \int_0^1 \frac{dc^{**}}{\sqrt{\int_0^{c^{**}} R(c^*) dc^*}} \quad (10)$$

Równ. (10) przy znajomości funkcji kinetycznej $R(c)$ pozwala na wyznaczenie iloczynu modułu *Thielego* Φ i szerokości aktywnej strefy $(1 - x_0)$. Prawa strona tego równania jest stała, a więc iloczyn po prawej stronie równania ma stałą wartość. Przy uwzględnieniu, że $\Phi = \Phi_{kr}$ gdy $x_0 = 0$ otrzymuje się:

$$\sqrt{2} \Phi_1 (1 - x_0) = \sqrt{2} \Phi_{kr} = \int_0^1 \frac{dc^{**}}{\sqrt{\int_0^{c^{**}} R(c^*) dc^*}} \quad (11)$$

gdzie $\Phi_1 > \Phi_{kr}$

Wykorzystując powyższe wyrażenie można obliczyć Φ_{kr} . Jeżeli całka w równ. (11) jest rozbieżna lub uzyskana wartość Φ_{kr} jest ujemna to oznacza, że dla danych wartości parametrów kinetyki martwa strefa w ziarnie nie pojawia się. Z lewej części zależności (11) można łatwo określić wielkość aktywnej strefy ziarna katalizatora $(1 - x_0)$.

W celu sprawdzenia poprawności przedstawionego rozumowania przyjęto, że $R(c) = c^n$, wówczas:

$$\int_0^c R(c) dc = \int_0^c c^n dc = \left[\frac{c^{n+1}}{n+1} \right]_0^c \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \int_0^1 \frac{dc}{\sqrt{\int_0^c R(c) dc}} &= \int_0^1 \frac{dc}{\sqrt{\frac{c^{n+1}}{n+1}}} = \sqrt{n+1} \int_0^1 c^{-\frac{n+1}{2}} dc = \\ &= \frac{2\sqrt{n+1}}{1-n} \left[c^{\frac{1-n}{2}} \right]_0^1 \end{aligned} \quad (13)$$

Z równ. (12) i (13) wynika, że:

$$\Phi_{kr} = \frac{2\sqrt{n+1}}{\sqrt{2}(1-n)} \left[c^{\frac{1-n}{2}} \right]_0^1 = \frac{\sqrt{2}\sqrt{n+1}}{1-n} \quad (14)$$

Równanie (14) jest zgodne z rezultatami podawanymi wcześniej w literaturze [York, 2011].

Obliczanie krytycznej wartości modułu *Thielego*

W większości przypadków, o ile całkę z funkcji $R(c)$ można wyznaczyć analitycznie, o tyle wyznaczenie zewnętrznej całki z równ. (11) sprawia już o wiele więcej trudności. Zwykle nie można łatwo znaleźć rozwiązania analitycznego, a ponadto funkcja podcałkowa może być

nieokreślona w punkcie $c = 0$. Zatem konieczne jest zastosowanie metody numerycznego całkowania. Powinna to być metoda nadająca się do obliczania całek niewłaściwych drugiego rodzaju, a same obliczenia powinny być prowadzone z określoną dokładnością.

Przyjęto, że

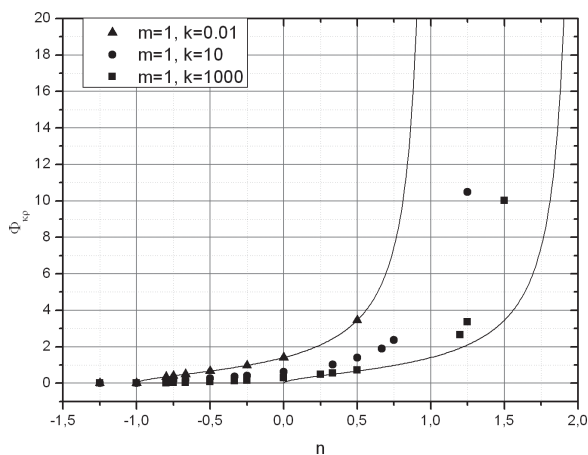
$$R(c) = \frac{(1+k)^m c^n}{(1+kc)^m} \quad (15)$$

Jest to bezwymiarowa postać chętnie wykorzystywanego w praktyce równania *Langmuira-Hinshelwoda*. Do tego typu równania kinetycznego ograniczona zostanie dalsza dyskusja.

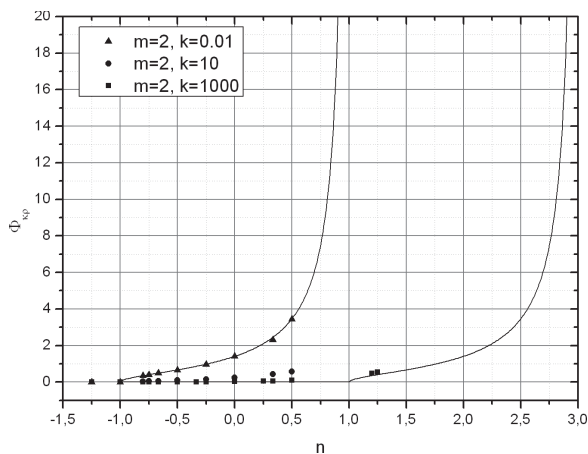
Przy użyciu programu komputerowego *Maple 15.0* dokonano obliczenia krytycznej wartości modułu *Thielego* wg równ. (11) dla równań kinetycznych typu *Langmuira-Hinshelwoda* przy n ze zbioru:

$$\{2; 1,5; 1,25; 1,2; 1; 0,8; 0,75; \frac{2}{3}; 0,5; \frac{1}{3}; 0,25; 0,1; 0; -0,1; -0,25; -\frac{1}{3}; -0,5; -\frac{2}{3}; -0,75; -0,8; -1; -1,25\}$$

oraz dla wybranych wartości m oraz k . Wyniki przedstawiono na rys. 1 i 2. Użyto metody oznaczonej jako *_d01ajc* (algorytm adaptacyjny *Gaussa* 10-punktowy i algorytm adaptacyjny *Kronrod* 21-punktowy). Dokładnością obliczeń sterowano prowadząc obliczenia tylko z użyciem *softwarowych* liczb zmiennoprzecinkowych z ośmioma cyframi



Rys. 1. Zależność obliczonej wartości krytycznego modułu *Thielego* Φ_{kr} dla kinetyki typu *Langmuira-Hinshelwoda* (23) od wartości wykładnika n dla wybranych wartości k oraz $m = 1$. Ciągłe linie oznaczają wartości dla kinetyk potęgowych: linia a – $R(c) = c^n$, linia b – $R(c) = c^{n-1}$



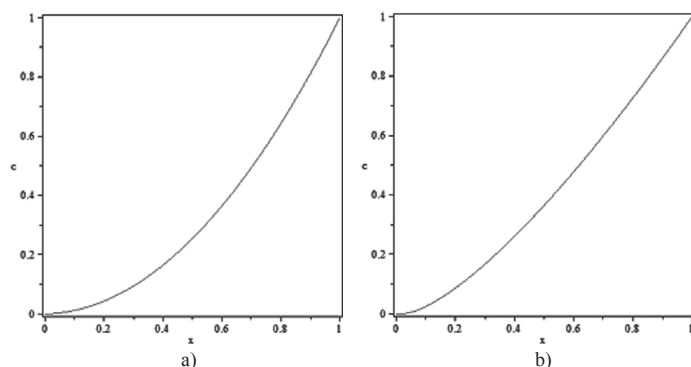
Rys. 2. Zależność obliczonej wartości krytycznego modułu *Thielego* Φ_{kr} dla kinetyki typu *Langmuira-Hinshelwoda* (23) od wartości wykładnika n dla wybranych wartości k oraz $m = 2$. Czarne ciągłe linie oznaczają wartości dla kinetyk potęgowych: linia a – $R(c) = c^n$, linia b – $R(c) = c^{n-2}$

znaczącymi (przy większej ich liczbie pojawiały się znaczne problemy z uzyskaniem wyniku).

Dla obliczonych wartości Φ_{kr} przy n z przedziału od -1 do 0,5 oraz k równego 1000 lub 0,001 i $m = 1$ wykreślono z wykorzystaniem metody *Rungego-Kutty-Nyströma* (R-K-N) profile stężeń w ziarnie katalizatora. Metoda ta pozwala na numeryczne rozwiązanie zwyczajnego równania różniczkowego drugiego rzędu przy znajomości wartości funkcji i pierwszej pochodnej na jednym z końców rozpatrywanego przedziału zmiennej niezależnej. Jako warunków początkowych użyto:

$$c(1) = 1 \quad \left. \frac{dc}{dx} \right|_{x=1} = \sqrt{2} \Phi \sqrt{\int_0^1 R(c^*) dc^*} \quad (16),(17)$$

Pozwoliło to w algorytmie pominąć szukania np. metodą strzałów wartości drugiego z warunków początkowych takiej, aby rozwiązanie spełniało warunek (2). Na rys. 3 przedstawiono wyznaczone w ten sposób profile dla $n = 0, m = 1, k = 0,01$ oraz dla $n = 0,5, m = 1, k = 1000$.



Rys. 3. Wyznaczone metodą R-K-N profile stężeń odpowiednio dla: a) $n = 0, m = 1, k = 0,01, \Phi = 1,4138$, b) $n = 0,5, m = 1, k = 1000, \Phi = 0,7278$

Wszystkie wyznaczone profile potwierdziły krytyczny charakter otrzymanych wartości.

Wnioski

Na podstawie wyników otrzymanych dla kinetyki *Langmuira-Hinshelwoda* można wnioskować, że:

- dla dowolnych określonych wartości m i k krytyczna wartość modułu *Thielego* Φ_{kr} maleje do 0, gdy wykładnik n dąży do -1
- obszar możliwych wartości Φ_{kr} ograniczają linie reprezentujące wartości dla kinetyk potęgowych: górna – $R(c) = c^n$, dolna – $R(c) = c^{n-m}$
- zwiększenie wartości k (przy stałym m i n) obniża wartość Φ_{kr}

Zastosowanie równ. (11) do numerycznego wyznaczania Φ_{kr} daje więc możliwość szybkiego i prostego jego obliczenia dla kinetyk, dla których nie można znaleźć analitycznego rozwiązania problemu.

Dotychczas jedynym możliwym sposobem znalezienia wartości Φ_{kr} było numeryczne wykreślenie profilu stężenia w ziarnie i takie dobranie wartości modułu *Thielego*, aby stężenie w centrum ziarna spadało do 0. Przedstawiony sposób jest więc o wiele dokładniejszy. Pozwala ponadto przede wszystkim bezpośrednio określić, czy dla danej kinetyki będzie formować się martwa strefa w ziarnie (tj. czy istnieje dla niej skończona dodatnia wartość Φ_{kr}).

LITERATURA

- Garcia-Ochoa F., Romero A., 1988. The dead zone in a catalyst particle for fractional-order reactions. *AIChE J.*, **34**, 1916-1918. DOI: 10.1002/aic.690341120
- Temkin M.I., 1975. Diffusion effects during the reaction on the surface pores of a spherical catalyst particle. (*Kinetics and Catalysis*) *Kinetika i Kataliz*, **16**, 104-112 (in Russian)
- York R.L., Bratlie K.M., Hile L.R., Jang L.K., 2011. Dead zones in porous catalysts: Concentration profiles and efficiency factors. *Catalysis Today*, **160**, nr 1, 204-212. DOI: 10.1016/j.cattod.2010.06.022