

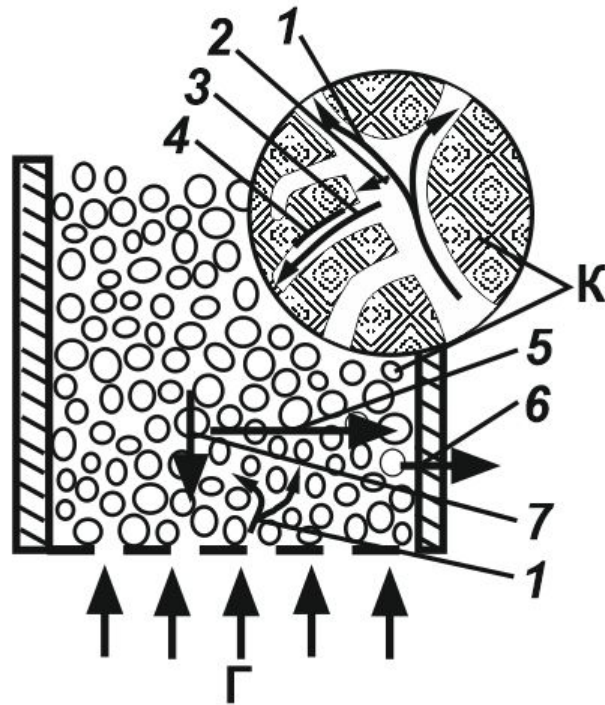
# Химические реакторы



**Гетерогенно-каталитические  
химические процессы**

**Лекция № 11**

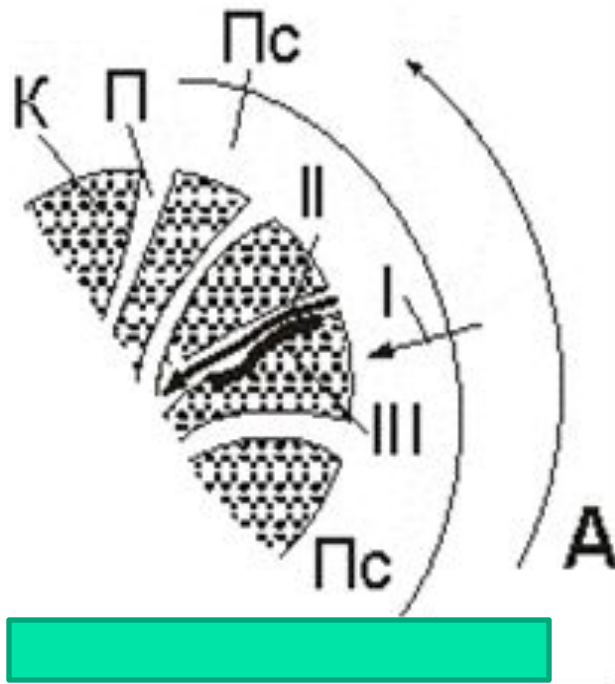
# Процесс в зерне катализатора



Процесс в реакционной зоне неподвижного слоя катализатора, состоит из частных процессов. Общий поток реагентов *1* проходит между зёрнами катализатора. Реагенты диффундируют к поверхности зёрен (*2*) и в поры катализатора (*3*), на внутренней поверхности которых протекает реакция (*4*). Продукты обратным путем отводятся в поток. Выделяющееся тепло переносится по слою (*5*) и от слоя через стенку - к хладагенту (*6*).



# СХЕМА ПРОЦЕССА



- **этап I** - реагенты диффундируют из объема через пограничный слой газа к наружной поверхности частицы катализатора,
- **этап II** – реагенты диффундируют по порам внутри частицы катализатора.
- **этап III** - при движении по порам одновременно протекает реакция на поверхности пор.  
Продукты удаляются обратным путем.

# ПРОЦЕСС В ПОРИСТОМ ЗЕРНЕ КАТАЛИЗАТОРА

- Пористую структуру характеризуют следующими измеряемыми параметрами:
- $S_{уд}$  – удельная внутренняя поверхность, на которой протекает реакция; значение  $S_{уд}$  для катализаторов составляет от 5 до 300 м<sup>2</sup>/см<sup>3</sup>;
- $\varepsilon$  – порозность – доля объема через которую происходит транспорт реагентов внутрь пористого зерна катализатора, обычно значение  $\varepsilon$  составляет 0,4–0,5;
- $r_{п}$  – средний радиус пор: его значения в интервале  $10^{-6} – 10^{-9}$  м.

- Пористое зерно катализатора представим как однородную сплошную среду. В ней протекает реакция  $W$ .

Действительная скорость превращения на поверхности пор  $W_{уд}$ , отнесенная к единице поверхности, связана со скоростью превращения  $W$  соотношением

$$W = W_{уд} S_{уд}$$

Перенос компонентов в однородной среде представлен как диффузия с эффективным коэффициентом  $D_{эф}$ .

Можно рассчитать коэффициент диффузии  $D_r$  в цилиндрических порах радиуса  $r_{п}$ .

Значения  $D_{эф}$  и  $D_r$  связаны соотношением

$$D_{эф} = \Pi \cdot D_r,$$

где  $\Pi$  – коэффициент проницаемости; для большинства катализаторов  $\Pi = 0,1-0,2$ .

Коэффициент кнудсеновской диффузии

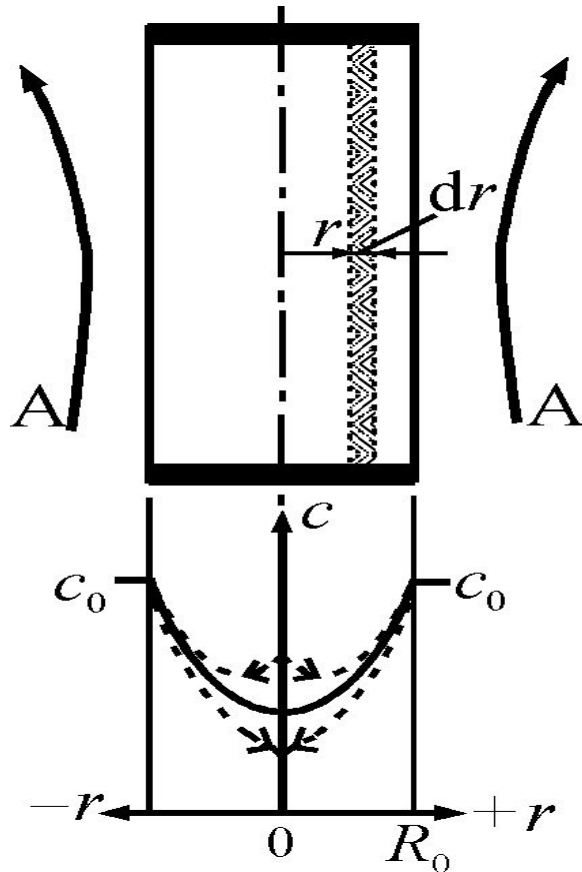
$$D_k = 9700 r_{п} \sqrt{T / M}$$

Коэффициент диффузии в капилляре

$$1/D_r = 1/D_k + 1/D$$

Рассмотрим процесс при интенсивном внешнедиффузионном переносе, когда им можно пренебречь.

Основные особенности процесса проследим сначала на зерне катализатора простой формы - в виде пластинки толщиной  $2R_0$  с «запечатанными» торцевыми гранями, омываемой с двух боковых сторон потоком с концентрацией реагента  $c_0$ .



Реагент проникает внутрь катализатора только через боковые грани площадью  $S$ .

Протекание процесса симметрично относительно плоскости, проходящей по центру пластинки.

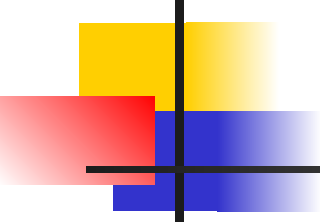
Реагенты диффундируют внутрь пористой пластинки и в ней реагируют, их концентрации уменьшается к центру.

На расстоянии  $r$  от плоскости симметрии выделим плоский слой толщиной  $dr$ .

$Sdr$  – объём катализатора в выделенном ПЛОСКОМ слое

Диффузионный поток вещества  $A$  через сечение, параллельное плоскости симметрии, равен

$$-D_{эф} S \frac{dc}{dr}$$



Изменение этого потока, проходящего через выделенный слой,

$$d\left(-D_{\text{эф}}S \frac{dc}{dr}\right)$$

обусловлено исчезновением в этом слое вещества А в результате протекания реакции.

Скорость образования вещества А равна  $W(c)Sdr$ .

В стационарном режиме

$$d\left(-D_{\text{эф}}S \frac{dc}{dr}\right) = W(c)Sdr$$

Преобразуем это уравнение:

$$D_{\text{эф}} \frac{d}{dr} \left( \frac{dc}{dr} \right) + W(c) = 0$$

$$D_{\text{эф}} \frac{d^2c}{dr^2} + W(c) = 0$$

Граничные условия: при  $r = R_0$ :  $c = c_0$ ;

$$\text{при } r = 0: \quad \frac{dc}{dr} = 0$$

Анализ процесса в пористом зерне катализатора  
для реакции первого порядка:  $W(c) = -kc$

Введём:

безразмерный радиус  $\rho = \frac{r}{R_0}$   
относительную концентрацию  $y = \frac{c}{c_0}$

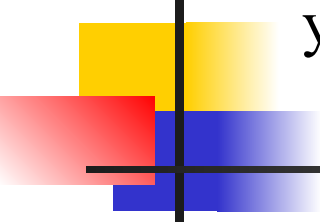
Дифференциальное уравнение 2-го порядка и граничные условия преобразуем к виду:

$$\frac{d^2 y}{dr^2} = \varphi^2 y \quad \left. \frac{dy}{dr} \right|_0 = y'(0) = 0 \quad y(1) = 1$$

параметры процесса сгруппированы в безразмерный параметр -  
*модуль Зельдовича–Тиле*

$$\varphi = R_0 \cdot \sqrt{\frac{k}{D_{эф}}}$$





общее решение после интегрирования линейного дифференциального уравнения с постоянными коэффициентами

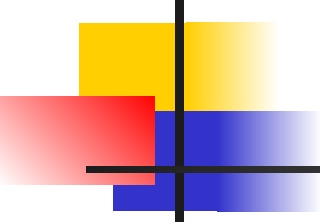
$$y = Ae^{\varphi \cdot \rho} + Be^{-\varphi \cdot \rho}$$

Константы интегрирования  $A$  и  $B$  найдём из граничных условий

$$A = B = \frac{1}{e^{\varphi} + e^{-\varphi}}$$

решение всей задачи – распределение концентрации по глубине зерна:

$$y = \frac{e^{\varphi \rho} + e^{-\varphi \rho}}{e^{\varphi} + e^{-\varphi}}$$



*Наблюдаемая скорость превращения* -  
среднеинтегральная по толщине пластинке скорость  
реакции:

---

$$W_{\text{H}} = \frac{1}{R_0 S} \int_0^{R_0} W[c(r)] S dr = -\frac{1}{R_0} \int_0^{R_0} kc(r) dr$$

■ Переходя к безразмерным переменным  $y$  и  $\rho$ , получим:

$$\begin{aligned} W_{\text{H}} &= -kC_0 \int_0^1 y(\rho) d\rho = -\frac{kC_0}{e^\varphi + e^{-\varphi}} \int_0^1 (e^{\varphi\rho} + e^{-\varphi\rho}) d\rho = \\ &= -\frac{kC_0}{\varphi} \cdot \frac{(e^\varphi - e^{-\varphi})}{(e^\varphi + e^{-\varphi})} \end{aligned}$$



■ гиперболический синус

$$\operatorname{sh}\varphi = \frac{e^{\varphi} - e^{-\varphi}}{2}$$

гиперболический косинус

$$\operatorname{ch}\varphi = \frac{e^{\varphi} + e^{-\varphi}}{2}$$

гиперболический тангенс:

$$\operatorname{th}\varphi = \frac{\operatorname{sh}\varphi}{\operatorname{ch}\varphi}$$

$$W_{\text{H}} = -\frac{1}{R_0} \sqrt{kD_{\text{эф}}} \operatorname{th}\varphi \cdot c_0$$

## ПРОЦЕСС В ПОРИСТОМ ЗЕРНЕ КАТАЛИЗАТОРА

$$W_{\text{H}} = -\frac{1}{R_0} \sqrt{kD_{\text{эф}}} \text{th}\varphi \cdot c_0 - \text{наблюдаемая скорость превращения}$$

$$K_{\text{H}} = -\frac{1}{R_0} \sqrt{kD_{\text{эф}}} \text{th}\varphi - \text{наблюдаемая константа скорости}$$

Концентрация компонента уменьшается вглубь зерна катализатора, и потому  $W_{\text{H}}$  меньше, чем скорость при концентрации в потоке газа  $C_0$ .

Степень уменьшения скорости превращения также является характеристикой процесса.

Отношение **наблюдаемой скорости превращения  $W_{\text{H}}$**  в зерне катализатора к скорости процесса, протекающего на его поверхности  $W(C_0)$  называется **степенью использования внутренней поверхности  $\eta$** :

$$\eta = \frac{W_{\text{H}}}{W(C_0)} = -\frac{\sqrt{kD_{\text{эф}}} \text{th}\varphi \cdot c_0}{R_0 \cdot -kc_0} = \frac{\text{th}\varphi}{\varphi}$$

Эта величина показывает эффект от влияния процессов переноса в пористом зерне на скорость превращения в нем и зависит только от одного параметра -  $\varphi$ .

## Зависимость степени использования внутренней поверхности катализатора $\eta$ от параметра $\phi$

