



Химические реакторы

**Гетерогенно-каталитические
химические процессы**

Лекция № 12

ПРОЦЕСС В ПОРИСТОМ ЗЕРНЕ КАТАЛИЗАТОРА

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

$$\varphi = R_0 \cdot \sqrt{\frac{k}{D_{\text{эф}}}} \quad \text{безразмерный параметр - модуль Зельдовича-Тиле}$$

Распределение относительной концентрации по глубине зерна:

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

$$W_{\text{н}} = -\frac{1}{R_0} \sqrt{k D_{\text{эф}}} \operatorname{th} \varphi \cdot c_0 \quad \text{- наблюдаемая скорость превращения}$$

$$K_{\text{н}} = -\frac{1}{R_0} \sqrt{k D_{\text{эф}}} \operatorname{th} \varphi \quad \text{- наблюдаемая константа скорости}$$

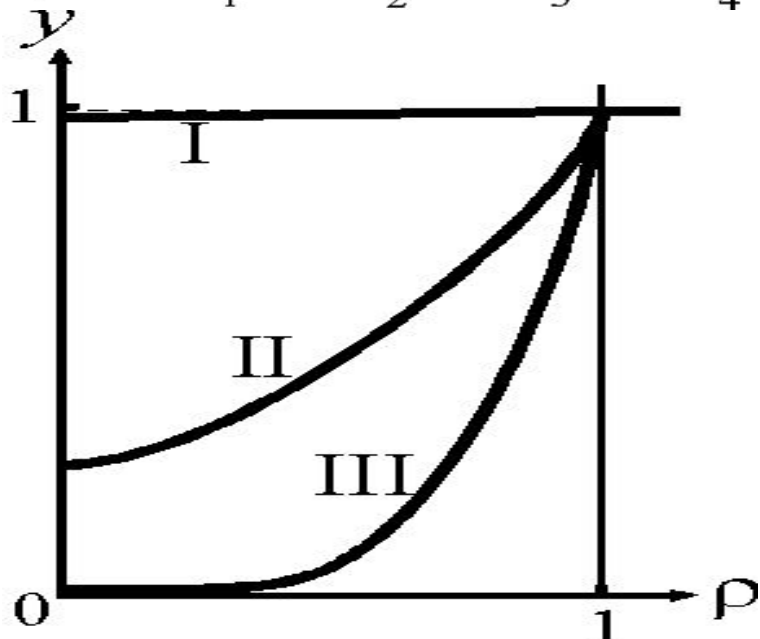
Концентрация компонента уменьшается вглубь зерна катализатора, и потому $W_{\text{н}}$ меньше, чем скорость при концентрации в потоке газа C_0 .
Отношение **наблюдаемой скорости превращения $W_{\text{н}}$** в зерне катализатора к скорости процесса, протекающего на его поверхности $W(C_0)$ называется **степенью использования внутренней поверхности η** :

$$\eta = \frac{W_{\text{н}}}{W(c_0)} = -\frac{\sqrt{k D_{\text{эф}}} \operatorname{th} \varphi \cdot c_0}{R_0 \cdot -k c_0} = \frac{\operatorname{th} \varphi}{\varphi}$$

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

Режимы процесса

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



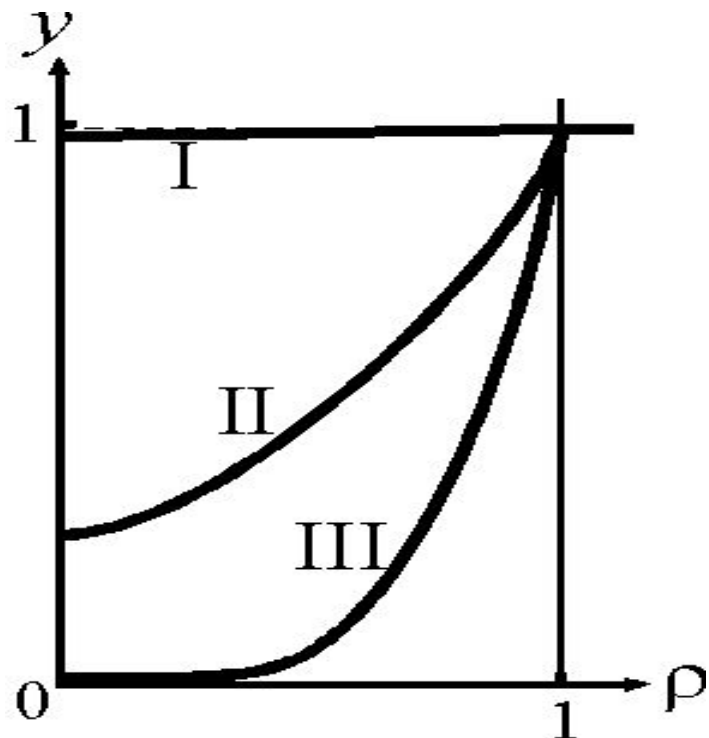
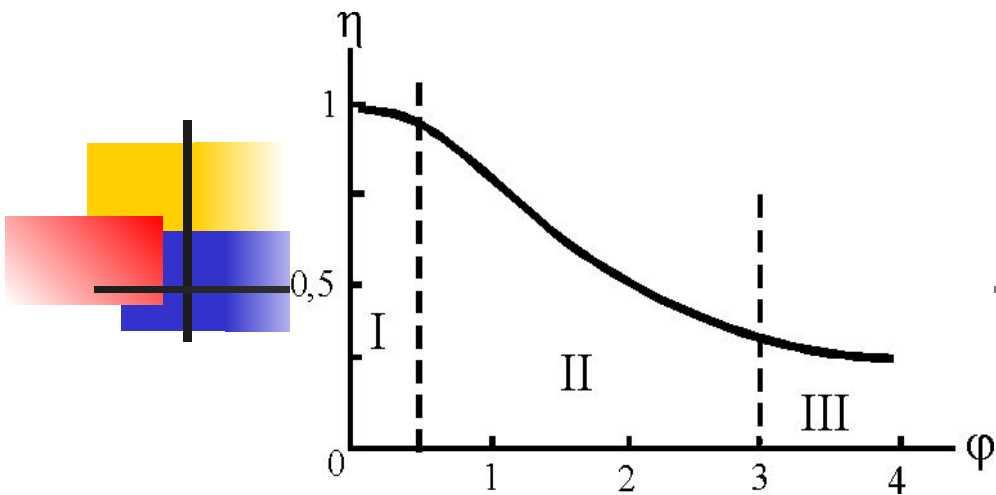
- Распределение относительной концентрации y по толщине зерна катализатора в кинетическом (I), переходном (II) и внутридиффузионном (III) режимах

- Значения параметра ϕ мало ($\phi \rightarrow 0$). При этом условии следует: для $\rho = 0$ $y(0) \approx 1$, т. е. концентрация в центре пластинки почти такая же, как на поверхности (линия I).

- Условие $y(0) \approx 1$ указывает на максимальную движущую силу реакции, лимитирующая стадия – реакция, *режим – кинетический*.

при $\phi \rightarrow 0$ $\eta \approx 1$ и $W_n \approx W(c_0)$.

- кинетический режим при $\phi < 0,5$ ($\phi = 0,5$ - граница кинетического режима).



- Если ϕ велико ($\phi \rightarrow \infty$, толстая пластинка), то реагентам трудно достигать середины пластинки.
- При этом следует: для $\rho = 0$ $y(0) \approx 0$.

Распределению концентраций отвечает линия III.

Условие $y(0) \approx 0$ указывает на максимальную движущую силу в процессе переноса, лимитирующая стадия – диффузия в порах катализатора, режим –

внутридиффузионный.

При $\phi \rightarrow \infty$ $\eta = \frac{1}{\phi} \rightarrow 0$

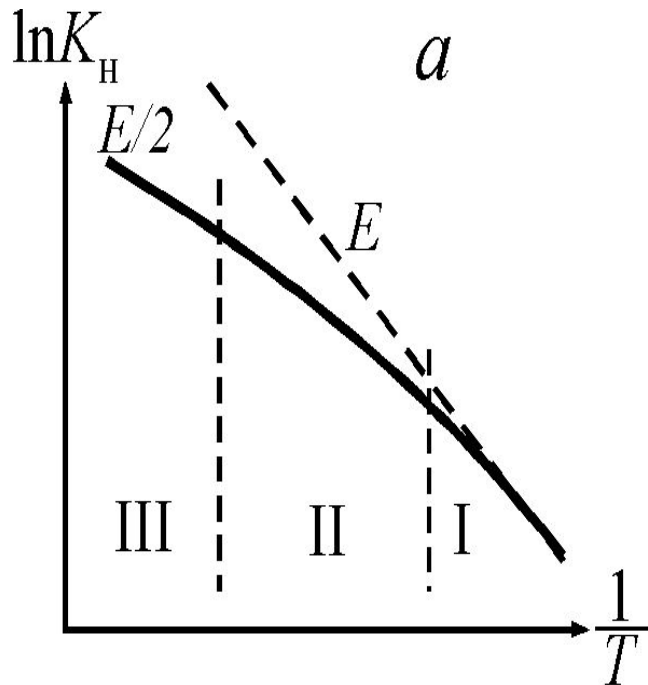
при $\phi > 3$ - **внутридиффузионный** режим

- Между кинетическим и внутридиффузионным режимами - область **переходного режима** (II).

Влияние температуры на наблюдаемую скорость превращения $W_H(T)$

зависимость от температуры:

$$W_H = -\frac{1}{R_0} \sqrt{kD_{\text{эф}}} \operatorname{th}\phi \cdot c_0$$



от температуры зависит константа скорости реакции

- В области низких температур k и ϕ малы, процесс протекает в кинетической области, и K_H совпадает с k (правая часть графика a).
- При высоких температурах k и ϕ — большие по величине, процесс протекает во внутридиффузионной области, при большом ϕ

$$\operatorname{th}\phi \approx 1$$

- Наблюдаемая константа скорости K_H сохраняет экспоненциальную зависимость от температуры, но с энергией активации вдвое меньшей (левая часть графика)

Влияние размера зерна катализатора на наблюдаемую скорость превращения $W_H(T)$

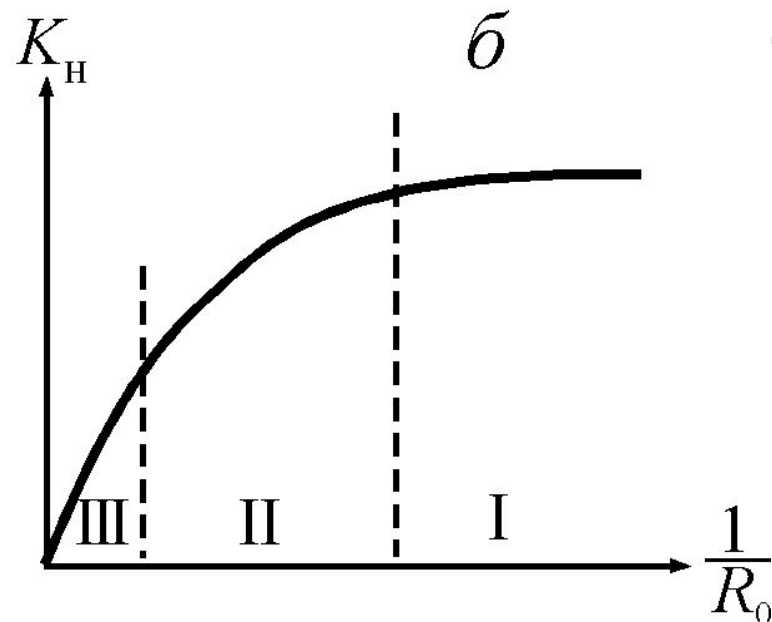
Зависимость наблюдаемой константы скорости превращения K_H в пористом зерне катализатора от размера зерна катализатора R_0 (б).

- В кинетической области (малый размер зерна R_0) W_H не зависит от R_0 .
- Во внутридиффузионной области (большое R_0):

$$K_H = \frac{1}{R_0} \sqrt{kD_{эф}}$$

т.е. K_H обратно пропорциональна R_0 .

- В диффузионной области (большие R_0 , левая часть графика) K_H пропорциональна $1/R_0$;
- в кинетическом режиме (малый размер зерна R_0 , правая часть графика) W_H не зависит от R_0 .



Влияние формы зерна катализатора на наблюдаемую скорость превращения $W_H(T)$

В кинетической области концентрация вещества внутри зерна катализатора равна поверхностной, $\eta = 1$, $W_H = W(c_0)$ и не зависит от формы зерна.

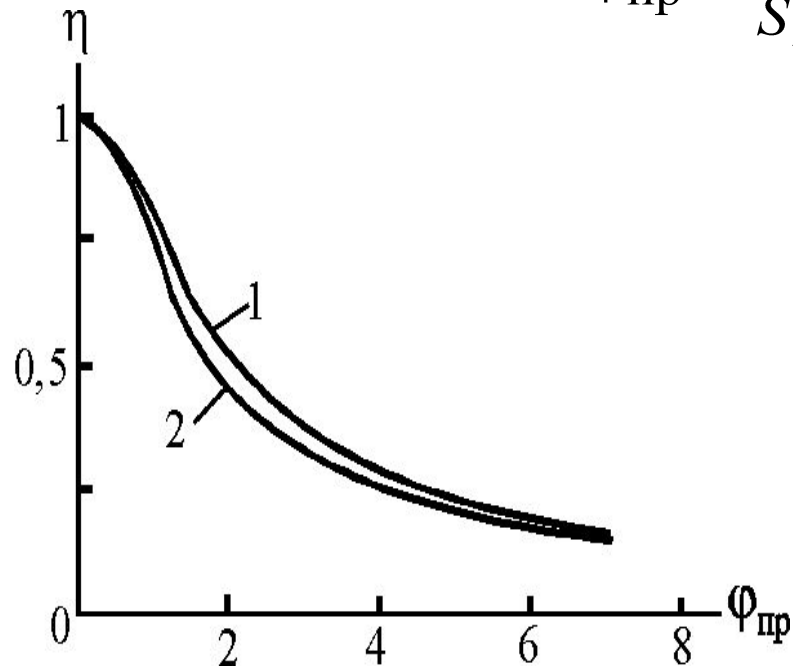
- В диффузионной области концентрация исходного компонента уменьшается почти до нуля вблизи поверхности зерна катализатора.
- Можно представить, что реакция сосредоточена в приповерхностном слое толщиной δ , которая не зависит от формы и размера зерна катализатора.
- Реакция протекает в объёме $S_3\delta$ при концентрации c_0 (S_3 – наружная поверхность зерна)
- наблюдаемая скорость превращения (отнесенная к единице объёма зерна V_3)

$$W_H = \frac{S_3 \delta \cdot W(c_0)}{V_3}$$

приведенный размер зерна $R_{\text{пр}} = V_3/S_3$

приведенный параметр $\Phi_{\text{пр}} = R_{\text{пр}} \sqrt{k/D_{\text{эф}}}$

$$\Phi_{\text{пр}} = \frac{V_3}{S_3} \sqrt{\frac{k}{D_{\text{эф}}}}$$



Зависимость степени использования внутренней поверхности катализатора η в форме пластинки (1) и шара (2) от приведенного параметра $\Phi_{\text{пр}}$ (совпадение η для процессов в зерне катализатора в форме пластинки и в форме шара в диффузионном ($\Phi_{\text{пр}} > 3$) и кинетическом ($\Phi_{\text{пр}} < 0,5$) режимах)

Интенсификация процесса

- Температура благоприятно влияет на скорость превращения и в кинетическом режиме ($W_{\text{н}} \approx W(c_0) \sim k$), и во внутридиффузионном режиме ($W_{\text{н}} \sim \sqrt{k}$)

$$K_{\text{н}} = \frac{1}{R_0} \sqrt{k_0 D_{\text{эф}}} e^{-\frac{E}{RT}} = \frac{1}{R_0} \sqrt{k_0 D_{\text{эф}}} \cdot e^{-\frac{E}{2RT}}$$

- Уменьшение размера зерна катализатора (дробление) позволяет увеличить скорость превращения в диффузионном и переходном режимах, вплоть до перехода процесса в кинетический режим

Для сложных процессов, состоящих из параллельных и последовательных стадий, размеры, форма зерен катализатора и пористая структура должны выбираться так, чтобы не было градиента концентрации внутри зерна, т.е. чтобы осуществлялась кинетическая область. В противном случае накопление полезного продукта в глубине зерна может привести к снижению избирательности процесса. Только для параллельных реакций в области внутренней диффузии достигается более высокая селективность, чем в кинетической области, если скорость побочных процессов снижается с падением концентрации по глубине зерна быстрее скорости основного процесса.

НЕПОРИСТОЕ ЗЕРНО КАТАЛИЗАТОРА

Общие сведения

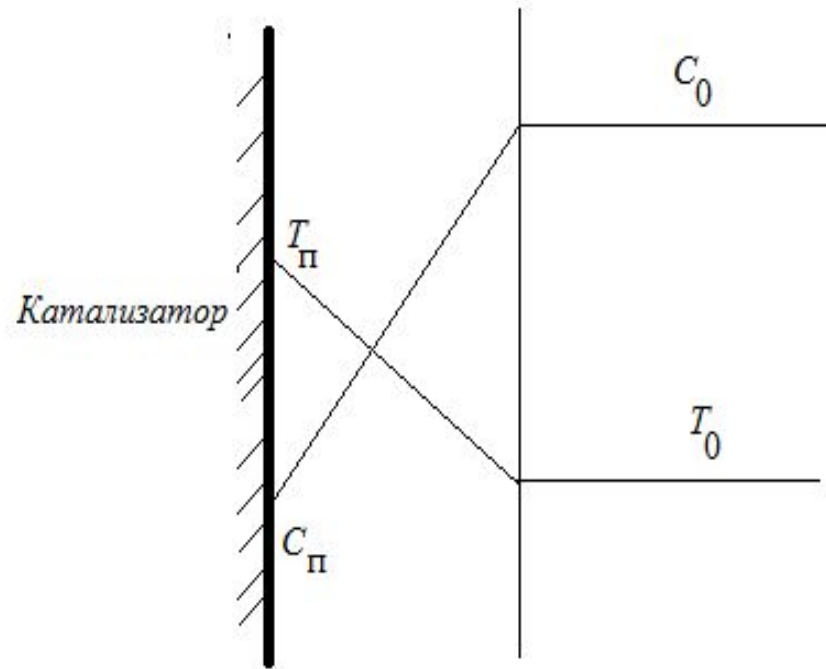


Схема процесса на
непористом зерне
катализатора

- ▣ ~~Непористые катализаторы~~ часто используются когда реакция быстрая и развивать внутреннюю поверхность не имеет смысла.
- ▣ Реакция протекает на внешней поверхности, где взаимодействуют компоненты из обтекающего непористый катализатор газового потока.
- ▣ Реагенты должны проникнуть через пограничный слой к поверхности твердого тела – катализатора.

НЕПОРИСТОЕ ЗЕРНО КАТАЛИЗАТОРА

Окисление аммиака протекает на платиноидном катализаторе в виде сеток, сплетенных из проволоки диаметром 0,045—0,09 мм.

Реакция протекает на внешней поверхности непористого катализатора – проволоки (Pt, или сплавы Pt-Pd, Pt-Pd-Rh), где взаимодействуют компоненты из газового потока, обтекающего катализатор.

Реагенты - аммиак и кислород воздуха -должны проникнуть через пограничный слой газа к поверхности твердого катализатора

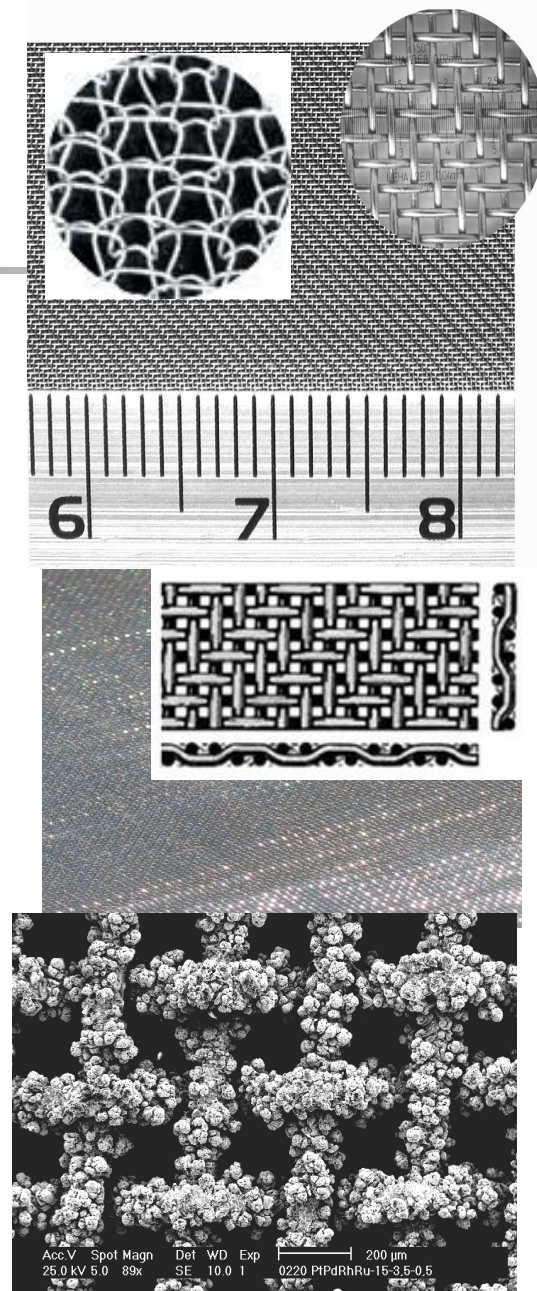


Схема процесса

I Перенос реагента А из потока к поверхности катализатора через пограничный слой толщиной δ диффузией (коэффициент диффузии D), и массообмен характеризуют коэффициентом $\beta = D/\delta$

II Реакция А на наружной поверхности катализатора
Перенос продукта реакции R от поверхности в поток

Математическая модель процесса:

$$\beta(c_0 - c_{II}) = W(c_{II}),$$

Концентрация у поверхности зерна для реакции первого порядка:

$$c_{II} = c_0 / (1 + k/\beta),$$

Наблюдаемая скорость превращения

$$W_H = kc_0 / (1 + k/\beta).$$

$$W_A = -kC^2 \quad W_H = -\left(\beta^2 / 4k\right) \cdot \left[\sqrt{1 + 4kC_0/\beta} - 1\right]^2$$

Лимитирующие стадии и режимы процесса

- **Если $k \ll \beta$** , т.е. реакция малоинтенсивна;

$$C_{\text{П}} \sim C_0, W_{\text{Н}} = -kC_0$$

кинетический режим;

реакция – лимитирующая стадия

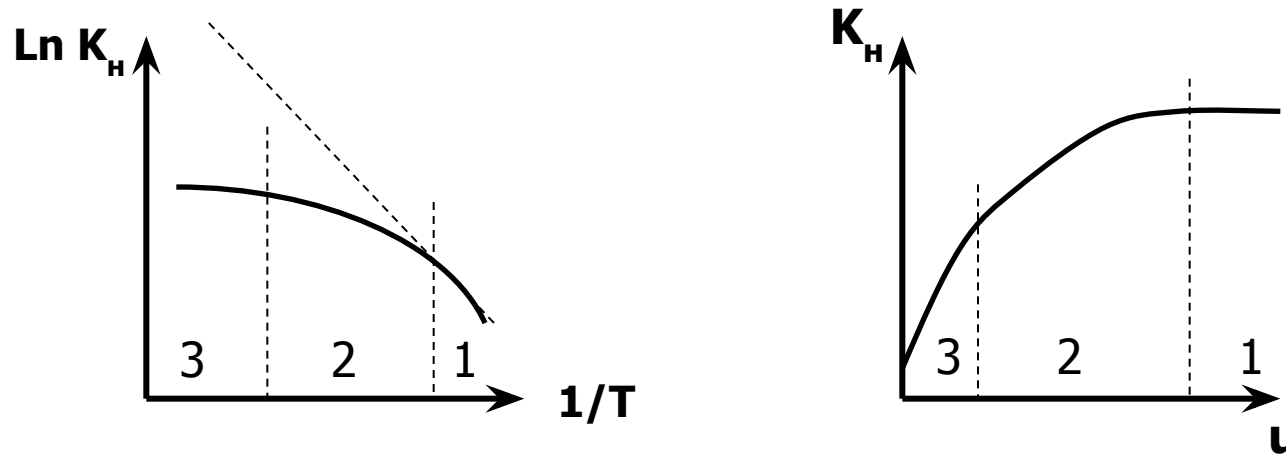
- **Если $k \gg \beta$** , интенсивность массообмена мала;

$$C_{\text{П}} \ll C_0, W_{\text{Н}} = -\beta C_0$$

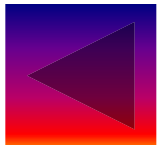
диффузионный режим;

массоперенос – лимитирующая стадия

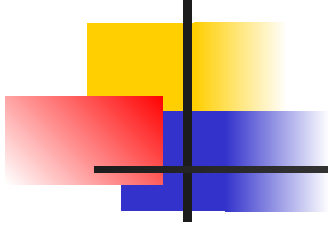
Влияние условий процесса



Зависимость наблюдаемой константы K_H скорости превращения в гетерогенно-каталитическом процессе на непористом зерне катализатора от температуры T и скорости обтекания частицы u режимы процесса: 1 – кинетический; 2 - переходный; 3 - диффузионный



Интенсификация процесса



- увеличение концентрации компонента в газе C_0 ;
- увеличение температуры и, следовательно, константы скорости k ;
- увеличение скорости потока и, следовательно, коэффициента массообмена β .