

УДК 66.097

**ДИФФУЗИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ В КАТАЛИТИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ
ОКИСЛЕНИЯ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВ**

М.Б.Ермаханбетов, Ш.З.Ескендиров, Д.У.Юнусова
ЮКГУ им.М.Ауезова, г.Шымкент

Очистка газовых выбросов производства желтого фосфора наиболее эффективно проходит в каталитических газожидкостных реакторах. Описание процесса диффузии внутри гранул пористого катализатора осложняется наличием извилистых каналов в веществе. Как правило,

на практике используется понятие “усредненной” диффузии химически однородных веществ при помощи эффективного коэффициента диффузии [1].

Рассмотрим сферическую пористую частицу катализатора радиусом R (рисунок 1).

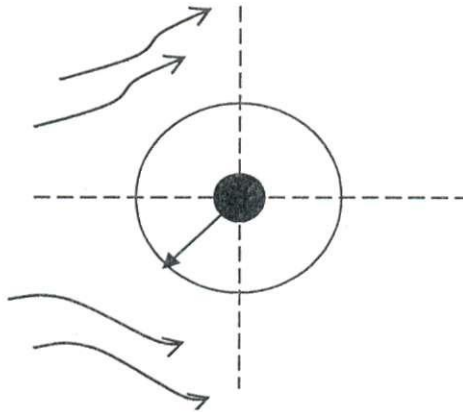


Рисунок 1 - Частица катализатора с пористой поверхностью

Частица находится в каталитическом реакторе, окруженная газовым потоком, содержащим реагент А и продукт В. Вещество А с концентрацией C_{AS} в молях на единицу объема диффундирует через извилистые каналы в катализатор и на его поверхности превращается в вещество В.

Составим баланс массы по веществу А для сферического слоя толщиной Δr внутри одной частицы катализатора:

$$N_{Ar|_r} \cdot 4\pi r^2 - N_{Ar|_{r+\Delta r}} \cdot 4\pi (r + \Delta r)^2 + R_A \cdot 4\pi r^2 \Delta r = 0, \quad (1)$$

где $N_{Ar|_r}$ - число молей вещества А, проходящих в направлении координаты r через сферическую поверхность на расстоянии r от центра сферы. Член уравнения $R_A \cdot 4\pi r^2 \Delta r$, характеризующий образование вещества, означает число молей А, которое появляется в результате химической реакции в слое толщиной Δr . Разделив все члены уравнения (1) на $4\pi \Delta r$ и принимая, что $\Delta r \rightarrow 0$, получим:

$$\lim_{\Delta r \rightarrow 0} \frac{(r^2 N_{Ar})_{r+\Delta r} - (r^2 N_{Ar})_r}{\Delta r} = r^2 R_A \quad (2)$$

или

$$\frac{d}{dr} (r^2 N_{Ar}) = r^2 R_A \quad (3)$$

Эффективный коэффициент диффузии для вещества А в пористой среде можно найти из выражения:

$$N_{Ar} = -D_A \frac{dC_A}{dr}, \quad (4)$$

где C_A – концентрация газа А, содержащегося внутри пор.

Эффективный коэффициент диффузии можно измерить экспериментально. Значение его зависит обычно от давления и температуры, а также от строения пор катализатора [2]. Механизм диффузии в порах сложен, поскольку размеры их могут быть меньше среднего свободно-

го пути диффундирующих молекул. Поэтому, не углубляясь в механизм диффузии, примем, что уравнение (4) может удовлетворительно описать данный процесс.

Подставив уравнение (4) в выражение (3), приняв коэффициент диффузии постоянным, получим:

$$-D_A \frac{1}{r^2} \cdot \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dC_A}{dr} \right) = R_A \quad (5)$$

Для химической реакции первого порядка, протекающей на поверхности извилистых каналов катализатора с площадью α со скоростью k , $R_A = -k\alpha C_A$, уравнение (5) переходит в соотношение:

$$D_A \frac{1}{r^2} \cdot \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dC_A}{dr} \right) = k\alpha C_A \quad (6)$$

При граничных условиях $C_A = C_{AS}$ и $r = 0$, заменив оператор

$$\left(\frac{1}{r^2} \right) \left(\frac{d}{dr} \right) \left[r^2 \left(\frac{d}{dr} \right) \right] \text{ на } \frac{C}{C_{AS}} = \frac{f(r)}{r} \text{ имеем:}$$

$$\frac{d^2 f}{dr^2} = \left(\frac{k\alpha}{D_A} \right) f \quad (7)$$

Проинтегрировав выражение (7), получим:

$$\frac{C_A}{C_{AS}} = \frac{C_1}{r} \operatorname{ch} \sqrt{\frac{k\alpha}{D_A}} r + \frac{C_2}{r} \operatorname{ch} \sqrt{\frac{k\alpha}{D_A}} r \quad (8)$$

Используя граничные условия, окончательно будет:

$$\frac{C_A}{C_{AS}} = \left(\frac{R}{r} \right) \frac{\operatorname{Sh} \sqrt{k\alpha / D_A} r}{\operatorname{Sh} \sqrt{k\alpha / D_A} R} \quad (9)$$

На практике удобнее пользоваться значением мольного потока N_{AS} или скоростью химического вещества А в вещество В на отдельной частице катализатора радиусом R:

$$N_{AS} = 4\pi R D_A C_{AS} \left(1 - \sqrt{\frac{k\alpha}{D_A}} R \operatorname{cth} \sqrt{\frac{k\alpha}{D_A}} R \right) \quad (10)$$

В связи с трудностями измерения каталитически активной (3) поверхности в порах катализатора на практике используется понятие доступной поверхности, определяемой частью объема катализатора. В этом случае мольную скорость в конверсии определяем как:

$$N_{AS} = \left(\frac{4}{3} \pi R^3 \right) \alpha (-k C_{AS}) \quad (11)$$

Разделив формулу (10) на формулу (11) и введя безразмерную группу $K = \sqrt{\frac{k\alpha}{D_A}} R$, получим выражение для определения параметра, называемого фактором эффективности η_A :

$$\eta_A = \frac{3}{K^2} (KchK - 1) \quad (12)$$

Фактор эффективности представляет собой величину, на которую надо умножить N_{AS} для того, чтобы описать сопротивление со стороны диффузии процессу превращения в целом. Рассчитанные нами значения фактора эффективности для твердосплавных палладиево-углеродистых катализаторов различной формы – плоских, сферических, цилиндрических показывают, что значения η_A не сильно отличаются одна от другой и асимптотически приближаются друг к другу с увеличением безразмерного значения K .

Используя значения V и S – объем и поверхность отдельной частицы катализатора, получим выражение для приближенного расчета скорости превращения:

$$|N_{AS}| = V\alpha k C_{AS} \eta_A \quad (13)$$

Литература

- 1 Тарата Э.Я. Очистка газов в производстве фосфора и фосфорных удобрений. -М.: Химия, 1979.-207с.
- 2 Юнусова Д.У., Ескендилов Ш.З., Бренер А.И. Моделирование реактора окисления фосфина с учетом распределения фаз в объеме катализатора // Современ. сост. и проблемы электротерм. высокотерм. процессов химических технологий и металлургии: труды научно-практ.сем.-совещ.- Шымкент, 2004.- С.201-204.

Қорытынды

Мақалада газ-сұйық реакторлардағы катализаторлық жүйенің ішкі аралық түйіндеріндегі диффузия мен химиялық реакция қарастырылған. Алынған нәтижелер негізгі үлгі болып табылады және зерттеулердің бағытын болжауға мүмкіндік береді.

Summary

The inside process of diffusion and chemical reactions of the catalysis system in the gasliquid reactors are considered in this paper. The obtained results are the main module and gives possibility to forecast the directions of the investigation.