

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ  
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ»

В.А. Кузнецов,  
И.В. Останкова

**МОДЕЛИРОВАНИЕ  
ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ  
ПРОЦЕССОВ**

Учебно-методическое пособие

Издательско-полиграфический центр  
Воронежского государственного университета  
2012

Курс «Химическая технология» замыкает в университетском образовании базовую подготовку студентов по химическим дисциплинам. Он имеет целью сформировать основы технологического мышления, раскрыть взаимосвязи между развитием химической науки и химической технологии, подготовить выпускников университетов к активной творческой работе по созданию перспективных процессов, материалов и технологических схем.

Отличительная особенность переживаемого периода в развитии цивилизации – осознание глубины глобального экологического кризиса и необходимости радикальных изменений как в основных технологиях преобразования природных энергетических и сырьевых ресурсов, так и всей структуры техносферы. Направленность этих изменений – более рациональное использование сырья, энергосбережение, снижение экологического риска. Технологии нового поколения – это наукоемкие технологии. Все более краткие сроки разделяют научные открытия и их технологическое использование.

В соответствии с этими мировыми тенденциями и в ожидании возрождения отечественной топливно-химической и химической индустрии на новом технологическом уровне, курс химической технологии должен обеспечить понимание выпускником университета многоуровневого и многокритериального характера задач создания новых технологий, предоставить ему знания и навыки, необходимые для грамотного отыскания точек приложения новых научных результатов, а также экспертизы технологических решений на основе универсальных критериев, вытекающих из фундаментальных законов природы. С этой целью значительное место в курсе отведено методологическим вопросам науки о химико-технологических процессах (ХТП): обоснованию и применению критериев термодинамического совершенства ХТП; физико-химическим принципам классических технологических операций и их базовым математическим моделям; методологии анализа и синтеза технологических систем сложной иерархической структуры. Выделены те общие проблемы технологии, прогресс в решении которых в наибольшей степени определяется текущим уровнем фундаментальных исследований.

Особенностью университетского курса химической технологии является активное использование и углубление тех знаний, которые студенты приобретают при изучении предшествующих курсов, включая многие разделы математики, физики, химической термодинамики, химической кинетики и катализа, химии неорганических и органических соединений.

Важную функцию в изучении предмета химической технологии, помимо лекционного курса, несут семинарские занятия. На семинарские занятия целесообразно вынести ключевые для экспертизы технологических решений вопросы составления и анализа материальных, энергетических и энергетических балансов химико-технологических систем, а также наиболее

А  
максимальной скорости расходования, которая имела бы место в отсутствие тормозящего влияния внутренней диффузии.

### **Адсорбция**

В ходе гетерогенно-каталитического процесса определяющую роль играет стадия адсорбции реагентов на поверхности катализатора. Характер адсорбции, как правило, в значительной степени влияет на вид кинетических уравнений, необходимых для расчета каталитических реакторов.

При физической адсорбции, как правило, очень быстро устанавливается равновесие между адсорбированными частицами, находящимися в газовой фазе, т.е. равенство скоростей адсорбции и десорбции. Теплота физической адсорбции невелика и составляет обычно 10–40 кДж/моль. Как правило, физическая адсорбция играет существенную роль при понижении температуры газа ниже критической, т.е. когда газ находится в виде пара.

Хемосорбция может протекать при температуре выше и ниже критической температуры адсорбента. Значения теплоты хемосорбции близки к значениям теплоты химических реакций. Хемосорбция протекает сравнительно медленно, со скоростью, определяемой наличием активационного барьера. Процесс хемосорбции может состоять из двух стадий: сначала протекает физическая адсорбция газа, а затем он вступает в медленную химическую реакцию с поверхностью твердого тела.

### **Проведение каталитических реакций в неподвижном слое катализатора**

Большинство каталитических процессов осуществляется в реакторах с неподвижным слоем катализатора. Слой катализатора представляет собой сложную гетерогенную систему, в которой неподвижные, беспорядочно уложенные частички катализатора взаимодействуют с текущим через них потоком газа или жидкости. Химические процессы протекают на развитой внутренней поверхности частичек катализатора и сопровождаются процессами переноса вещества и теплоты. Среди процессов переноса, происходящих в слое катализатора, можно выделить следующие стадии: 1) перенос теплоты и вещества внутри зерна катализатора; 2) перенос теплоты и вещества между наружной поверхностью зерен катализатора и потоком газа или жидкости; 3) перенос теплоты и вещества по слою катализатора в радиальном и продольном направлениях; 4) теплообмен через наружные поверхности аппарата.

Приведенный структурный анализ процессов, протекающих в реакторе с неподвижным слоем катализатора, показывает, что реактор и реакционный узел (агрегат) имеют многоступенчатую структуру. Ранее отмечалось, что при изучении такого реактора целесообразно использовать сис-

темный подход, согласно которому математическую модель реактора следует строить последовательно с учетом предварительно разработанных моделей по нескольким уровням построения. Для реактора с неподвижным слоем катализатора **первым уровнем** служит математическая модель сложной химической реакции, протекающей в кинетической части. **Вторым уровнем** для реактора с неподвижным слоем является модель процесса на одном пористом зерне катализатора. Составные части указанной модели представляют собой стадии переноса вещества и теплоты внутри зерен катализатора и химического превращения на активной его поверхности. Связи между стадиями описываются уравнениями материального и теплового балансов. **Третьим уровнем** служит модель в элементе неподвижного слоя с учетом процессов переноса вещества и теплоты по данному слою. Модель второго уровня входит в модель третьего уровня как составная часть. Четвертый уровень – это модель реактора, в которой учтено расположение отдельных слоев катализатора, теплообменных и других устройств. Пятым уровнем является каталитический узел в целом.

Способы выделения уровней и составных частей сложного процесса в реакторе должны соответствовать принципу инвариантности составных частей процесса к масштабу на данном уровне модели реактора. Сущность принципа инвариантности состоит в том, что закономерности протекания процессов в составных частях данного уровня модели не зависят от его масштаба, влияние которого учитывается взаимодействием между составными частями рассматриваемого уровня и граничными условиями. Так, зависимости наблюдаемой скорости реакции от концентрации и температуры на пористом зерне катализатора не зависят от масштаба следующего уровня (слоя катализатора) и входят в него как составляющие математической модели в неподвижном слое. Математическая модель может включать одновременно признаки предыдущих уровней и данного уровня или признаки только рассматриваемого уровня. Первую модель называют более **«сильной»** по сравнению со второй. Выбор модели определяется решением практических задач. Для расчета и анализа процессов в неподвижном слое катализатора часто используют математическую модель, менее «сильную». При этом, исходя из свойств температурных и концентрационных полей каждой фазы в аппарате и характера массо- и теплообмена между фазами, различают три типа физических моделей неподвижного слоя катализатора: **ячеистую, канальчатую и квазигомогенную**.

Согласно ячеистой модели, слой катализатора представляют в виде ряда последовательно расположенных ячеек – реакторов идеального смешения. Длина каждой такой ячейки  $\Delta l = Dw$  ( $D$  – коэффициент диффузии;  $w$  – линейная скорость потока). Ячеистой моделью можно пользоваться при условии равенства коэффициентов диффузии и температуропроводности ( $D = \alpha$ ) и при достаточно малых размерах ячейки  $\Delta l$  по сравнению с полной длиной слоя.

По канальчатой модели слой катализатора рассматривают в виде сквозного канала с боковыми «карманами», частично захватывающими поток, чем и определяется наличие продольного перемешивания. Эта модель оказалась неудобной: математическое описание ее сложно, не ясно, как определять распределение «карманов» по длине каналов и др.

Ячеистую и канальчатую модели, как правило, используют для объяснения механизма переноса теплоты и вещества в слое катализатора. Для расчета и анализа процессов в неподвижном слое чаще используют квазигомогенную модель. По этой модели гетерогенный слой катализатора представляют в виде проницаемой сплошной среды, через которую проходит поток газа или жидкости. В этой среде протекает химическая реакция со скоростью, равной наблюдаемой скорости превращения. Каждой точке пространства приписываются определенные значения концентраций, температур и давлений, которые плавно и непрерывно изменяются по всему слою. При этом не учитываются действительное расположение отдельных зерен катализатора, их конфигурация, форма проходов между зернами. Среда характеризуется эффективными коэффициентами диффузии и теплопроводности. Различают коэффициенты переноса в слое катализатора в продольном (параллельно к массовому потоку)  $D_l$ ,  $\lambda_l$  и поперечном (перпендикулярно к массовому потоку)  $D_r$ ,  $\lambda_r$  направлениях. В общем случае эти коэффициенты не являются постоянными параметрами слоя, поскольку зависят не только от структуры слоя, физических характеристик реакционной смеси, но и от характера потока и расположения в слое. Однако если исходить из квазигомогенной модели, то микроэлементом слоя катализатора является объем, занимаемый примерно одним зерном катализатора. Такая элементарная ячейка многократно повторяется в слое, и характер процессов, происходящих в этой ячейке, определяет характер процессов в слое. Если размеры элементарной ячейки намного меньше размеров слоя, то элементарные процессы, происходящие в ней, можно усреднить и пользоваться усредненными коэффициентами переноса для всего слоя. Если размеры ячеек не сильно отличаются от размеров самого слоя (например, диаметр трубки в 4–6 раз больше диаметра зерен катализатора, засыпанного в нее), то пользоваться усредненными коэффициентами переноса не рекомендуется.

При составлении математического описания реактора с неподвижным слоем катализатора по квазигомогенной модели принимают следующие допущения: 1) движение потока во всех точках слоя установившееся; 2) слой однороден и изотропен по всем направлениям; 3) физические характеристики потока по всему слою постоянны; 4) перепад давления по слою пренебрежимо мал.

Эти условия справедливы, когда скорость газового потока высока, что приводит к отсутствию внешнел диффузионного торможения; теплопроводность и размеры частичек таковы, что градиентами температур и концен-