



ТЕПЛО- И МАССООБМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ В КАНАЛЕ СОТОВОГО КАТАЛИЗАТОРА ПРИ ОКИСЛЕНИИ СЕРОВОДОРОДА¹

Балапанов Д. М., Урманчиев С. Ф.

Институт механики УНЦ РАН, Уфа

Аннотация. Статья посвящена численному моделированию конверсии газообразного сероводорода в элементную серу при пропуске через реактор с неподвижным слоем катализатора сотовой структуры. С учетом регулярности расположения сот каталитический слой разбивается на одинаковые ячейки, каждая из которых содержит единичный канал с пористой стенкой конечной толщины. Процесс описывается уравнениями теплопроводности и диффузии, справедливыми во всей пробной ячейке. Рассчитаны поля концентрации при различных числах Пекле.

1. Введение

Химические реакторы с сотовыми слоями катализатора широко используются в химических технологиях, в том числе и при решении вопросов охраны окружающей среды. Одно из самых перспективных направлений для применения сотовых реакторов — оборудование ступени доочистки хвостовых газов процесса Клауса, где сероводород вступает в реакцию парциального окисления с кислородом с образованием элементной серы. Переработка высокосернистого природного газа в печах Клауса является важнейшим способом получения регенерированной серы [1], доля которой в мировом производстве серы превышает 50%. В

¹Работа выполнена при финансовом содействии Совета по грантам Президента Российской Федерации для государственной поддержки ведущих научных школ РФ(НШ-4381.2010.1)

связи с широкой распространенностью установок Клауса, суммарно они представляют существенный источник экологической опасности, связанной с утечкой в атмосферу таких токсичных соединений как H_2S и SO_2 . Соединение этих кислых газов с влагой воздуха приводит к выпадению кислотных дождей. Даже при 95%-ной средней эффективности выходной ступени ежегодный мировой сброс в атмосферу составит $4 \cdot 10^7$ т диоксида серы. Сказанное с очевидностью демонстрирует актуальность разработки эффективных реакторов для доочистки отходных газов Клаус-процесса.

Оптимизация конструкции упомянутых промышленных аппаратов в целях удешевления производства и повышения экологических показателей требует углубления теоретических знаний о процессах, протекающих в каталитическом слое на уровне отдельных каналов и микропор. Математическая модель, в одномерном приближении описывающая стационарный режим парциального окисления сероводорода в блочном реакторе сотовой структуры, была предложена в [2]. Модель базируется на осредненных уравнениях механики многофазных систем и содержит предположение о протекании реакции только на стенках каналов, без учета проникновения реагентов в толщу катализатора. Пренебрежение микромасштабной пористой структурой катализатора будет вносить существенную погрешность в вычисляемую скорость реакции, если суммарная поверхность микропор значительно превышает внутреннюю поверхность каналов.

При использовании подхода взаимопроникающих континуумов необходимо адекватное описание межфазного взаимодействия газовой фазы и твердого вещества катализатора, что, в свою очередь, требует информации о распределении температуры и концентрации в единичном сотовом канале и в окружающем пористом слое. В настоящей статье ставится цель рассмотреть процесс окисления H_2S на уровне одной соты и установить картину тепло- и массообмена между потоком газа и пористым слоем катализатора. Полученные данные полезны для вывода приближенных коэффициентов обмена.

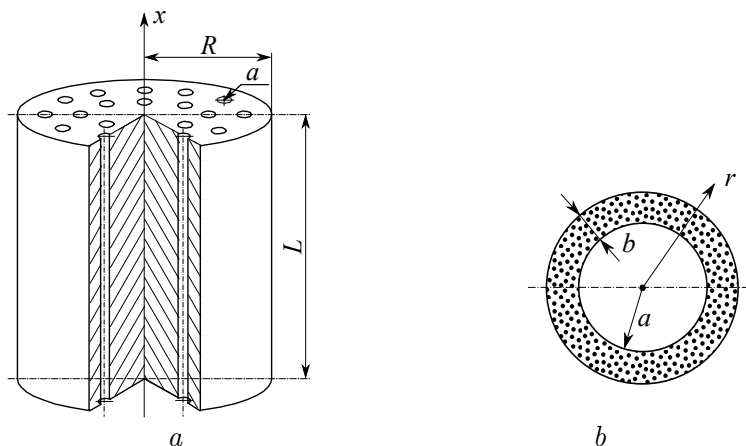
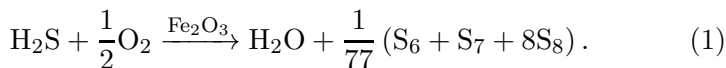


Рис. 1. Схема каталитического блока (а) и вид пробной ячейки (b)

2. Математическая модель

Рассматриваемый каталитический блок представляет собой цилиндр высотой L , сформованный из активной массы катализатора и пронизанный регулярной сетью сквозных параллельных каналов (сот), имеющих также цилиндрическую форму (см. рис. 1(а)). Каналы ориентированы вдоль оси блока, они равномерно распределены по сечению блока и их радиус a мал по сравнению с радиусом блока R .

Исходная газовая смесь состоит из инертной компоненты (N_2) и небольших количеств сероводорода и кислорода, взятых в стехиометрическом соотношении (2:1). Далее по тексту каждая компонента газа обозначена соответствующим нижним индексом: N_2 — индексом «0», H_2S — «1», O_2 — «2», H_2O — «3», структуры S_n — индексом «4». При течении смеси по каналам молекулы сероводорода и кислорода адсорбируются на поверхности катализатора, где создаются условия для протекания реакции парциального окисления с образованием молекул воды и серы. Баланс элементов при этом отражается следующей брутто-формулой:



Здесь предполагается, что реакции полимеризации серы в структуре S_n идут равновесно. Аллотропный состав серы, записанный в (1), принимается постоянным в диапазоне температур $T = 493 \pm 50$ К с погрешностью по среднему числу атомов в молекуле $\leq 10\%$. Тепловой эффект реакции $Q_R = 205$ кДж/моль рассчитан из стандартных энтальпий образования реагентов и продуктов реакции [3] и также может считаться постоянным при $T = 493 \pm 50$ К с ошибкой не более 2–3%.

Вышеупомянутый температурный интервал выбран по следующим соображениям: 1) при $T < 493$ К реакция протекает слишком медленно и катализатор используется в не оптимальном режиме; 2) при $T > 543$ К в значительном количестве образуется побочный продукт: SO_2 , и селективность процесса снижается. Другими словами, оптимальное соотношение активности и селективности предлагается поддерживать соблюдением соответствующего температурного режима. Тем же требованием максимально возможной селективности продиктован выбор пропорций реагентов в исходной смеси. Согласно [4] наименьшая вероятность появления диоксида серы на выходе из реактора обеспечивается именно при стехиометричном соотношении мольных долей H_2S и O_2 .

В работе используется международная система единиц СИ (исключения оговариваются специально).

В качестве активного вещества катализатора выбран оксид железа $\alpha\text{-Fe}_2O_3$, высокая активность которого в реакции (1) была показана в работе [4]. Там же, в приближении Хиншельвуда–Ленгмюра, разработана модель кинетики реакции, согласно которой адсорбированная молекула H_2S взаимодействует с диссоциативно адсорбированной молекулой O_2 с образованием молекул H_2O и S . Полимеризация серы происходит в газовой фазе. В результате решения обратной задачи химической кинетики авторами [4] получена явная формула для скорости реакции:

$$J_W = k_J \frac{p_1}{1 + b_1 p_1 + b_3 p_3} \cdot \frac{\sqrt{p_2}}{1 + b_2 \sqrt{p_2}};$$

$$k_J = 419 \exp\left(-\frac{21400}{R_0 T}\right); \quad b_1 = 0,149 \exp\left(\frac{5240}{R_0 T}\right); \quad (2)$$

$$b_2 = 8,35 \cdot 10^{-3} \exp\left(\frac{22900}{R_0 T}\right); \quad b_3 = 1,67 \cdot 10^{-8} \exp\left(\frac{3560}{R_0 T}\right),$$

где R_0 — универсальная газовая постоянная, а p_i — парциальные давления компонент смеси (в формулу подставляются в кПа). Их рассчитывают из уравнения Менделеева–Клапейрона для соответствующей компоненты:

$$p_i = \frac{C_i}{\mu_i} \rho_G R_0 T; \quad p = \sum_{i=0}^4 p_i; \quad (i = 0, \dots, 4), \quad (3)$$

где ρ_G — плотность газа; C_i , μ_i — массовые концентрации и молярные массы компонент; p — общее давление газа.

Деактивацией катализатора из-за отложения серы на его поверхности, как и соответствующим стефановским потоком, пренебрегается. Правомерность этого допущения на временах менее 100 ч и при температурах выше 440 К следует из экспериментальных данных [4].

Ввиду симметричного расположения каналов можно свести задачу к рассмотрению процесса в отдельно взятой ячейке, состоящей из одного канала и прилегающей трубки катализатора (см. рис. 1(b)), примерная толщина которой b определяется как половина расстояния между соседними каналами. Этот подход оправдан только для адиабатического реактора, в котором распределение средней температуры однородно по сечению.

Перейдем к формулировке физической модели процесса, которая основывается на следующих положениях:

1. Сжимаемость газовой фазы ввиду малой скорости течения можно не принимать во внимание.

2. Микропоры в стенках прямые и направлены радиально. Из-за высокого гидравлического сопротивления газ в них неподвижен. Стабилизация потока в канале происходит гораздо быстрее установления профилей температуры и концентраций.

Поэтому течение стационарно, вектор скорости всюду направлен вдоль оси канала, а радиальное распределение скорости $v(r)$ имеет параболический профиль:

$$v(r) = \begin{cases} v_0 \left(1 - \frac{r^2}{a^2}\right), & r < a; \\ 0, & r \geq a. \end{cases} \quad (4)$$

3. Все физические поля симметричны относительно оси канала.

4. Реакция и выделение тепла происходят только в стенках. Тогда скорость реакции задается разрывной функцией:

$$J = \begin{cases} 0, & r < a; \\ J_W(C_i, T), & r \geq a. \end{cases} \quad (5)$$

5. В микропорах теплообмен происходит очень быстро. Поэтому толщю катализатора, состоящую из твердой фазы и газа в порах, можно рассматривать как квазигомогенную среду с некоторыми эффективными характеристиками.

6. Диффузией и теплопроводностью в аксиальном направлении можно пренебречь по сравнению с конвективным переносом.

Сформулированные допущения позволяют записать следующие уравнения тепло- и массообмена, справедливые как в потоке, так и в толще стенок:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\gamma T) + \frac{\partial}{\partial x}(\gamma T v) &= \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \lambda \frac{\partial T}{\partial r} \right) + J Q_R; \\ \frac{\partial}{\partial t}(C_i) + \frac{\partial}{\partial x}(C_i v) &= \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r D \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) + \frac{\nu_i \mu_i J}{\rho_G}; \end{aligned} \quad (6)$$

$$(i = 0, \dots, 4).$$

Здесь x и r — соответственно аксиальная и радиальная координаты, связанные с каналом; v — скорость газа; D — коэффициент диффузии; γ — теплоемкость единицы объема; λ — коэффициент теплопроводности, ν_i — стехиометрический коэффициент i -го компонента в уравнении атомарного баланса.

Объемная теплоемкость может быть найдена из вполне очевидных соображений:

$$\gamma = \alpha \rho_G c_G + (1 - \alpha) \rho_S c_S, \quad (7)$$

где α — объемное содержание газа, которое равно 1 в области $r < a$. Удельную изохорную теплоемкость смеси газов c_G легко рассчитать, зная теплоемкости c_{Vi} и массовые доли всех компонент:

$$c_G = \sum_{i=0}^4 C_i c_{Vi}. \quad (8)$$

Константы c_{Vi} рассчитаны по справочным данным [7] усреднением по температурному интервалу $T = 493 \pm 50$ К. Максимальное отклонение от среднего при этом составляет 4%.

Плотность ρ_S , теплоемкость c_S и другие параметры твердой фазы считаются постоянными.

В источниках [5] и [6] приводятся формулы, по которым можно рассчитать эффективный коэффициент диффузии сероводорода в азоте с учетом как молекулярного переноса (D_M), так и кнудсеновской (D_K) диффузии в порах:

$$D = \begin{cases} \frac{D_M D_K}{D_M + D_K}, & r < a; \\ D_M, & r \geq a; \end{cases} \quad D_K = 3,0674 a_p \sqrt{\frac{T}{\mu_1}};$$

$$D_M = \frac{BT^{3/2}}{p\sigma_{0,1}^2 \Omega_{0,1}^{(1,1)*}} \sqrt{\frac{\mu_0 + \mu_1}{\mu_0 \mu_1}};$$

$$B = 0,00214 - 0,000492 \sqrt{\frac{\mu_0 + \mu_1}{\mu_0 \mu_1}};$$

$$\Omega_{0,1}^{(1,1)*} = 1,075 \left(\frac{kT}{\varepsilon_{0,1}} \right)^{-0,1615} + 2 \left(\frac{10kT}{\varepsilon_{0,1}} \right)^{-0,74 \lg(10kT/\varepsilon_{0,1})},$$

где a_p — средний радиус пор; $\sigma_{0,1} = (\sigma_0 + \sigma_1)/2$ (Å) и $\varepsilon_{0,1}/k = \sqrt{\varepsilon_0 \varepsilon_1}/k$ (К) — параметры взаимодействия молекул N₂ и H₂S.

Принимается, что коэффициенты диффузии в азоте для разных компонент близки друг к другу. Это справедливо для сероводорода, кислорода и воды. Что касается макромолекул серы, то их концентрация будет вычислена с большой погрешностью, которую, однако, можно игнорировать, так как теплофизические свойства газа практически полностью определяются свойствами азота, а на скорость реакции, согласно принятой кинетической модели, концентрация серы не влияет. Поэтому состав смеси рассчитывается из соображений стехиометрии по уравнению (1) и по условию нормировки концентраций: $\sum C_i = 1$.

Эффективная теплопроводность в ячейке находится как:

$$\lambda = \begin{cases} \lambda_G = 0,033 \left(\frac{T}{400} \right)^{0,76}, & r < a; \\ \lambda_G \left(\frac{\lambda_S}{\lambda_G} \right)^{0,28 - 0,757 \lg(\alpha) - 0,057 \lg(\lambda_S/\lambda_G)}, & r \geq a, \end{cases} \quad (10)$$

где λ_G , λ_S — теплопроводности соответственно газа и катализатора. Выражение для теплопроводности чистого газа (верхняя строка) является аппроксимацией справочных данных [7], а формула для эффективной теплопроводности пористой среды (нижняя строка) рекомендована в [8].

Для системы (2)–(10) в области ($0 \leq x \leq L$, $0 \leq r \leq a+b$) ставится краевая задача со следующими начальными и граничными условиями:

$$\begin{aligned} t = 0 : \quad T &= T_0; \quad C_i = 0; \quad (i = 1, \dots, 4) \\ x = 0 : \quad T &= T_0; \quad C_1 = C_{10}; \quad C_2 = 0,5C_{10}; \quad C_3 = 0; \quad C_4 = 0; \\ x = L : \quad \frac{\partial T}{\partial x} &= 0; \quad \frac{\partial C_i}{\partial x} = 0; \quad (i = 0, \dots, 4); \\ r = 0, \quad r = a + b : \quad \frac{\partial T}{\partial r} &= 0; \quad \frac{\partial C_i}{\partial r} = 0; \quad (i = 0, \dots, 4). \end{aligned} \quad (11)$$

Численное решение уравнений осуществлялось методом контрольного объема с расщеплением временного шага по пространственным направлениям. Каждый расчет проводился до полного установления решения.

3. Результаты моделирования

Проведенный анализ размерностей показал, что основными определяющими параметрами системы являются две пары безразмерных комплексов:

$$\text{Pe}_D = \frac{va^2}{LD_M}; \text{Pe}_T = \frac{va^2\gamma}{L\lambda_G}; \text{Da}_D = \frac{\rho_G D}{\mu_1 J b^2}; \text{Da}_T = \frac{\lambda T}{Q_R J b^2}, \quad (12)$$

первые два из которых это числа Пекле, отражающие соотношение конвективного и молекулярного переноса вещества (Pe_D) и тепла (Pe_T) в канале, а последние два — числа Дамкелера, сопоставляющие характерное время диффузии (Da_D) и теплопроводности (Da_T) с характерным временем реакции в пористых стенках. Именно эти параметры определяют профиль радиального распределения концентрации и температуры в пробной ячейке.

Оказалось, что ввиду большой теплоемкости выбранного катализатора химическое тепло, выделяющееся в толще пористой массы, меняет температуру последней на довольно малую величину (1–2%) и поэтому профиль температуры поперек ячейки практически однороден. В дальнейшем будем интересоваться только распределением концентрации сероводорода.

Проведены расчеты окисления H_2S при различных режимах работы реактора, которые задавались диффузионными числами Пекле и Дамкелера. Найдены концентрационные поля, возникающие в ячейке. В расчетах использованы следующие значения параметров задачи: $L = 15$ см; $a = 1$ мм; $b = 0,2$ мм; $T_0 = 533$ К; $\mu_0 = 28$ г·моль⁻¹; $\mu_1 = 34$ г·моль⁻¹; $\mu_2 = 32$ г·моль⁻¹; $\mu_3 = 18$ г·моль⁻¹; $\mu_4 = 246,86$ г·моль⁻¹; $c_{V0} = 750$ Дж·кг⁻¹·К⁻¹; $c_{V1} = 800$ Дж·кг⁻¹·К⁻¹; $c_{V2} = 700$ Дж·кг⁻¹·К⁻¹; $c_{V3} = 1500$ Дж·кг⁻¹·К⁻¹; $c_{V4} = 490$ Дж·кг⁻¹·К⁻¹; $\sigma_{0,1} = 4,21$ Å; $\varepsilon_{0,1}/k = 153$ К; $\rho_G = 0,868$ кг·м⁻³; $v_0 = 1,5$ м/с; $\rho_S = 5242$ кг·м⁻³; $c_S = 937$ Дж×кг⁻¹·К⁻¹; $\lambda_S = 20$ Вт·м⁻¹·К⁻¹; $\alpha = 0,7$; $a_p = 300$ Å.

Двумерные графики типичного стационарного поля концентрации реагента при двух различных скоростях подачи газовой смеси приведены на рис. 2. В первом случае среднее по сечению число Пекле $\text{Pe}_D = 0,18$, а во втором — $\text{Pe}_D = 0,009$.

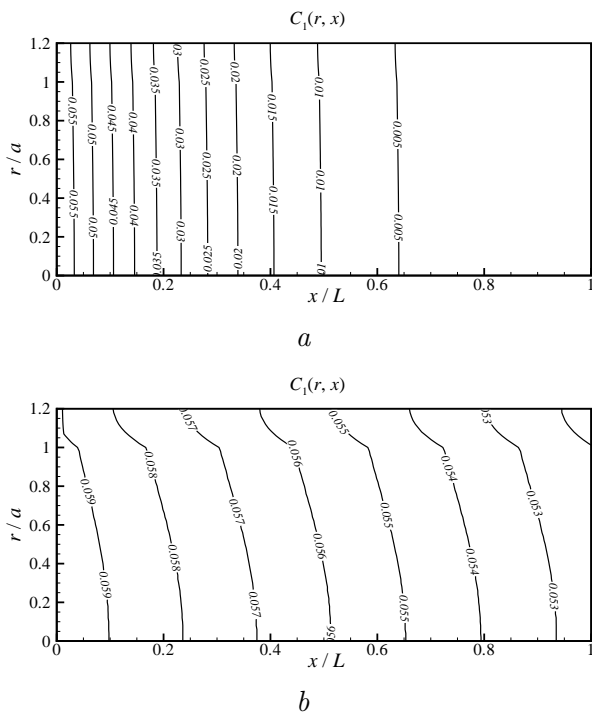


Рис. 2. Поля концентрации сероводорода в пробной ячейке при $v_0 = 0,1$ м/с (а) и $v_0 = 2,0$ м/с (б)

Можно видеть, что при быстром течении газа ($Pe_D \gtrsim 0,1$) появляется значительная радиальная неоднородность концентрации (связанная в первую очередь с соответствующей неоднородностью скорости), а стенка канала выделяется изломом на изолиниях, ибо конвективный перенос в ней отсутствует и недостаточно быстрая диффузия приводит к запаздыванию профиля C_1 относительно профиля в потоке. В первом случае (рис. 2(а)) степень конверсии H_2S на выходе из реактора составляет 98%, а во втором (рис. 2(б)) — 5%. Уменьшение в 20 раз времени пролета частицы газа через аппарат приводит к практически обратно пропорциональному повышению глубины химического превра-

щения. Таким образом, заданные активность катализатора, геометрия блока и химический состав газа позволяют подбирать условия ведения процесса окисления исходя из требований максимальной конверсии за кратчайшее время контакта.

4. Заключение

Предложена математическая модель парциального окисления сероводорода в сотовом каталитическом слое очистного реактора, учитывающая внутридиффузионное торможение реакции в активной пористой массе. Модель позволяет рассчитывать стационарные режимы в адиабатических реакторах с разбросом температур по слою $T = 493 \pm 50$ К.

Список литературы

- [1] Грунвальд В. Р.. Технология газовой серы. М.: Химия, 1992. 272 С.
- [2] Балапанов Д. М., Урманчиев С. Ф. Влияние температурного режима на процесс конверсии сероводорода в катализаторах сотового типа // Вестник Башкирского Университета. 2006. № 1. С. 20–24.
- [3] Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание: в 4 т. Под ред. Глушко В. П. М.: Наука, 1978.
- [4] Алхазов Т. Г., Амиргүлян Н. С.. Каталитическое окисление сероводорода на оксидах железа // Кинетика и катализ. 1982. Т. 3, № 5. С. 1130–1134.
- [5] Бретшнайдер С. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1966. 536 С.
- [6] Бесков В. С., Флокк В. Моделирование каталитических процессов и реакторов. М.: Химия, 1991. 256 С.
- [7] Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972. 720 С.
- [8] Аэров М. Э., Тодес О. М., Наринский Д. А. Аппараты со стационарным зернистым слоем: Гидравлические и тепловые основы работы. Л.: Химия, 1979. 176 С.