

**ДВИЖЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИОННОГО ФРОНТА
В НЕПОДВИЖНОМ СЛОЕ КАТАЛИЗАТОРА
ПРИ ОКИСЛЕНИИ СЕРОВОДОРОДА
С ОБРАЗОВАНИЕМ КОНДЕНСИРОВАННОЙ СЕРЫ**

УДК 66.011+661.217

В. М. Ханаев, Г. Г. Кувшинов, О. Н. Коваленко

Институт катализа им. Г. К. Борескова, 630090 Новосибирск

Предложена нестационарная математическая модель каталитического окисления сероводорода в неподвижном слое с образованием конденсированной серы. Получены аналитические решения модели. Показано существование стационарного фронта окисления сероводорода. Приведены оценки скорости движения фронта, времени его установления, влияния активности катализатора на формирование фронта. Проведено сравнение аналитических решений с экспериментальными данными.

ВВЕДЕНИЕ

Прямое окисление сероводорода кислородом до серы является перспективным процессом в технологии очистки низкоконцентрированных газов, благодаря простоте технологического и аппаратурного оформления. Во многих случаях он является альтернативой процессу Клауса и практически не имеет конкуренции при избытке кислорода. Успешная реализация данного процесса стала возможной с появлением новых активных катализаторов, которые начинают работать уже при комнатных температурах. Высокая степень улавливания серы и селективность достигаются при проведении процесса в области пониженных температур таким образом, что образующаяся сера осаждается (конденсируется) из газовой фазы на катализаторе. Осаждение серы приводит к постепенной дезактивации катализатора.

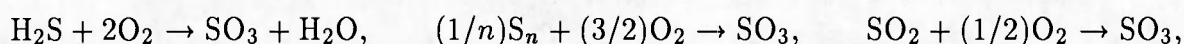
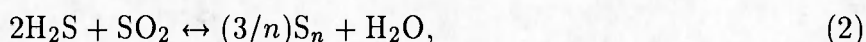
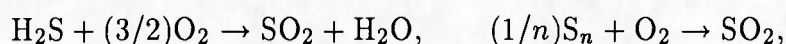
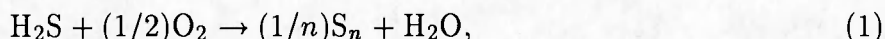
При осуществлении такого процесса в неподвижном слое катализатора изменение концентрации сероводорода, конденсация серы и дезактивация катализатора могут проходить в виде волны, движущейся по слою. Данная проблема имеет практический интерес, поскольку условия формирования и распространения фронта в значительной мере определяют высоту слоя катализатора, частоту переключения реактора с режима окисления сероводорода на режим регенерации катализатора и другие важные для практики параметры.

Процесс распространения зоны газофазной экзотермической реакции в инертной пористой среде при фильтрационном подводе газообразных реагентов к зоне химического превращения получил название фильтрационного горения газов [1]. В условиях каталитически активного зернистого слоя горение протекает на его поверхности, при этом могут наблюдаться волновые режимы. Во многих случаях они связаны с распространением теплового фронта по неподвижному слою катализатора [2]. Однако в данном процессе наблюдаются

изотермические волновые режимы окисления, которые связаны с дезактивацией катализатора и практически не изучены.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ И ФИЗИЧЕСКИЕ ПРЕДПОЛОЖЕНИЯ, ПОЛОЖЕННЫЕ В ЕЕ ОСНОВУ

В общем случае при окислении (горении) сероводорода могут проходить следующие химические реакции:



где $n = 1-8$.

При низких температурах в условиях конденсации серы преобладающую роль играет реакция (1) с кинетикой приблизительно первого порядка по сероводороду [3].

Экспериментальные результаты, полученные в [4] при исследовании реакции Клауса (2), показывают, что при отсутствии внутридиффузионного торможения скорость реакции линейно зависит от степени заполнения внутреннего объема зерна жидкой серой. В данной работе эта зависимость используется для реакции (1).

Для неподвижного зернистого слоя в случае низких концентраций сероводорода, когда можно пренебречь процессами тепловыделения и изменением скорости потока газа в результате реакции, имеем следующую математическую модель процесса окисления сероводорода до элементарной серы:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + u \frac{\partial c}{\partial z} = -\frac{k\beta}{k+\beta} S(1-\varphi)c, \quad \rho(1-\varepsilon)\varepsilon_s \frac{\partial \varphi}{\partial t} = \frac{k\beta}{k+\beta} S(1-\varphi)c$$

с начальными и граничными условиями

$$\begin{aligned} z = 0: & \quad c = c_{in}, \quad \varphi = 1, \\ t = 0: & \quad c = 0, \quad \varphi = 0. \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь c , c_{in} — концентрации сероводорода, текущая и на входе в реактор, в пересчете на серу, (кг серы)/м³; k — константа скорости реакции, м/с; L — длина реактора, м; u — скорость газа, м/с; z — переменная по длине реактора, м; S — удельная поверхность катализатора, м²/м³; β — коэффициент массообмена, м/с; ε — порозность слоя; ε_s — пористость зерна катализатора; φ — степень заполнения зерна катализатора; ρ — плотность жидкой среды; t — время.

АНАЛИЗ МОДЕЛИ И ЕЕ АНАЛИТИЧЕСКОЕ РЕШЕНИЕ

Для анализа модели целесообразно перейти к безразмерным переменным, введя обозначения $A = k\beta SL/(k+\beta)u$, $\omega = c_{in}/\rho(1-\varepsilon)\varepsilon_s$ и используя безразмерные переменные $\tau = twu/L$, $x = 1 - c/c_{in}$, $\xi = z/L$. Тогда безразмерная система дифференциальных урав-

нений примет вид

$$\omega \frac{\partial x}{\partial \tau} + \frac{\partial x}{\partial \xi} = A(1 - \varphi)(1 - x), \quad \frac{\partial \varphi}{\partial \tau} = A(1 - \varphi)(1 - x). \quad (4)$$

Оценка показывает, что $\omega \ll 1$, так как плотность жидкой серы ρ значительно превосходит ее концентрацию c в газовой фазе. Следовательно, членом при ω в (4) можно пренебречь. Отсутствие производной по времени в уравнении (4) отражает тот факт, что установление степени превращения по длине слоя происходит значительно быстрее, чем заполнение зерна катализатора серой. Тогда начальное условие для степени превращения x должно удовлетворять уравнению $\partial x / \partial \xi = A(1 - x)$, которое имеет решение $x = 1 - \exp(-A\xi)$ при граничном условии $\xi = 0: x = 0$, полученном из (3).

С учетом отмеченного имеем следующую систему дифференциальных уравнений:

$$\frac{\partial x}{\partial \xi} = A(1 - \varphi)(1 - x), \quad (5)$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \tau} = A(1 - \varphi)(1 - x) \quad (6)$$

с начальными и граничными условиями

$$\xi = 0: x = 0; \quad (7)$$

$$\tau = 0: \varphi = 0, \quad x = 1 - \exp(-A\xi). \quad (8)$$

Исходя из (5), выразим φ через x :

$$\varphi = 1 + \frac{1}{A} \frac{\partial}{\partial \xi} (\ln(1 - x)). \quad (9)$$

После подстановки (9) в уравнение (6) последнее можно проинтегрировать. В результате получаем аналитическое решение системы уравнений (5) и (6) с граничными и начальными условиями (7) и (8):

$$x = 1 - \frac{1}{1 + \exp(A(\xi - \tau)) - \exp(-A\tau)}, \quad (10)$$

$$\varphi = 1 - \frac{1}{1 + \exp(A(\tau - \xi)) - \exp(-A\xi)}. \quad (11)$$

Из решения (10), (11) следует, что стационарное движение в виде волнового фронта является асимптотикой точного решения при $\tau \rightarrow \infty$ и $x \rightarrow \infty$:

$$x = \frac{\exp(A(\xi - \tau))}{1 + \exp(A(\xi - \tau))}, \quad \varphi = \frac{\exp(A(\tau - \xi))}{1 + \exp(A(\tau - \xi))},$$

при этом размерная скорость движения фронта равна ωu .

При $A\xi \ll 1$ имеем решение, соответствующее установлению фронта:

$$x = \frac{A\xi \exp(-A\tau)}{1 + A\xi \exp(-A\tau)}, \quad \varphi = \frac{\exp(A\tau) - 1}{A\xi + \exp(A\tau)}.$$

На рис. 1 приведены расчетные профили концентрации по длине слоя через равные интервалы времени. Кривые 1 соответствуют степени превращения в начальный момент времени (8). Очевидно, что в первом случае мы имеем практически стационарное движение в виде волнового фронта, во втором случае волновой фронт не успевает установиться.

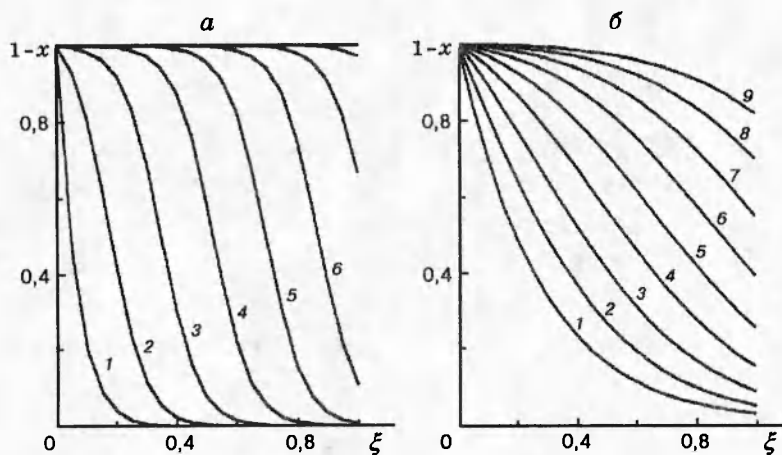


Рис. 1

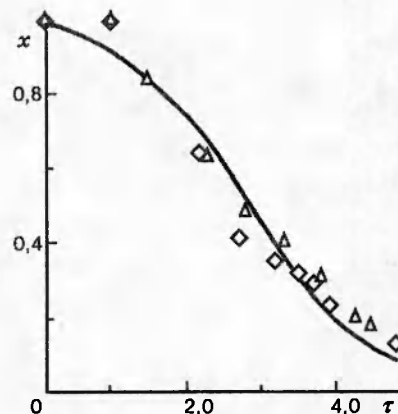


Рис. 2

Рис. 1. Профили безразмерной концентрации $c/c_{in} = 1 - x$ по длине реактора: $\tau = 0,174(n - 1)$, где n — номер кривой; а — $A = 16,1$, б — $A = 3,67$

Рис. 2. Зависимость степени превращения сероводорода на выходе из реактора от времени: точки — эксперимент, линия — расчет

Время установления фронта целесообразно определять из допустимого отклонения точного решения от асимптотического. Тогда параметром, определяющим время установления волнового фронта, будет величина $A\tau$, а параметром, определяющим длину, на которой устанавливается фронт, — величина $A\xi$. В обоих случаях комплекс A играет роль масштабирующего множителя.

При кинетическом режиме ($k \ll \beta$), который чаще всего реализуется, комплекс A пропорционален активности катализатора k : $A = kSL/u$, поэтому при ее уменьшении стационарный волновой фронт может исчезнуть.

Из безразмерных масштабов времени ($A\tau = 1$) и длины ($A\xi = 1$) установления фронта можно получить размерные масштабы:

$$t = \frac{(k + \beta)\rho(1 - \epsilon)\epsilon_s}{k\beta S c_{in}}, \quad z = \frac{(k + \beta)u}{k\beta S}.$$

СРАВНЕНИЕ АНАЛИТИЧЕСКОГО РЕШЕНИЯ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

Эксперименты проводились на лабораторной установке с неподвижным изотермическим зернистым слоем из частиц катализатора диаметром 0,4–0,8 мм и общей массой 3 г. Состав исходной реакционной смеси ($2\text{H}_2\text{S} + 2\text{O}_2 + 96\text{N}_2$) и скорость ее подачи были фиксированными, скорость газа составляла 0,59 см/с. На протяжении всего эксперимента температура в реакторе поддерживалась равной 100 °С. На выходе из реактора проводился хроматографический анализ состава газа.

Результаты экспериментов показали, что при заданном составе реакционной смеси и выбранной температуре сероводород практически полностью превращается в серу. Сравнение результатов эксперимента с расчетами по формулам (10), (11) приведены на рис. 2. Константа скорости реакции k являлась подгоночным параметром в модели. Для такой

простой модели совпадение эксперимента с результатами расчетов можно признать удовлетворительными.

ВЫВОДЫ

В работе предложена нестационарная математическая модель для процесса окисления сероводорода в неподвижном каталитическом слое до элементарной серы при ее конденсации на катализаторе. В предположении, что скорость реакции линейно зависит от степени заполнения зерна катализатора серой и реакция окисления сероводорода имеет первый порядок, получено аналитическое решение, позволившее провести оценку времени установления фронта, скорости его движения в зависимости от параметров процесса. Аналитическое решение удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лаевский Ю. М., Бабкин В. С. Фильтрационное горение газов // Распространение тепловых волн в гетерогенных средах. Новосибирск: Наука, 1986. С. 108–145.
2. Киселев О. В., Матрос Ю. Ш. Распространение фронта горения газовой смеси в зернистом слое катализатора // Физика горения и взрыва. 1980. Т. 16, № 2. С. 25–30.
3. Alkhozov T. G., Mirzoev I. M. Kinetics of hydrogen sulphide partial oxidation by oxygen of air // 8 Sov.-French Semin. Catal., Novosibirsk, June 18–21, 1990: Catal. Environ. Prot.; Phys.-Chem. Methods Invest. Catal. and Catal. Process: Proc. Novosibirsk, 1990. С. 9–11.
4. Загоруйко А. Н., Мокринский В. В., Маршнева В. И., Матрос Ю. Ш. Изменение активности катализатора в реакции Клауса при конденсации/испарении серы // Кинетика и катализ. 1993. Т. 34, № 6. С. 1049.

*Поступила в редакцию 24/VIII 1995 г.,
в окончательном варианте — 8/V 1996 г.*
