

УДК 66.092.147.542

Пономаренко А.В., Ведь В.Е., Петар Варбанов, Сатаев М.И.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ

Современный подход к разработке инженерного оформления гетерогенно-каталитических процессов очистки газов основывается на разработке кинетической модели исследуемой реакции с учетом влияния входных параметров. [1,2]. Определение таких параметров и степени их влияния на процесс является важной задачей. Решение поставленной задачи основано на детальном изучении гетерогенно-каталитического процесса нейтрализации вредных газовых выбросов и определении закономерностей, которые описывают кинетическую область протекания процесса и дают возможность подбора оптимального состава катализатора [3].

После стадии переноса вещества из газового потока на поверхность носителя с нанесенными на него каталитически активными элементами скорость гетерогенно-каталитического процесса обуславливается скоростью химической реакции [4];

$$w_i = -\frac{dn_i}{dt} \cdot \frac{1}{F}, \quad (1)$$

где w_i – скорость химической реакции i -го газообразного вещества, г/с; n_i – количество вещества i -го газообразного компонента, моль; dt – времена контакта взаимодействующих фаз, с; F – площадь контакта фаз, м².

Учитывая, что:

$$n_i = C_i \cdot V_p, \quad (2)$$

где V_p – объем реактора, м³; C_i – концентрация i -го газообразного компонента, г/м³;

а также связь площади контакта фаз с поверхностной концентрацией каталитически активного соединения на носителе:

$$F = S_k \cdot C_{kat}^m, \quad (3)$$

где S_k – площадь, занятая катализатором, м²; C_{kat} – концентрация каталитически активного соединения, г/м²; m – показатель степени;

на основе закона действующих масс [5] описание химической реакции в кинетической области протекания гетерогенно-каталитического процесса имеет вид:

$$-\frac{dC_i}{dt_k} = k \cdot C_i \cdot \frac{S_k}{V_p} \cdot C_{kat}^m, \quad (4)$$

где k – константа скорости химической реакции, с⁻¹.

Температурная зависимость константы скорости реакции по уравнению Аррениуса [4]:

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (5)$$

где k_0 – предэкспоненциальный множитель; E – энергия активации, кДж/моль; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); T – температура в зоне реакции, К.

Исследования проводились на лабораторном стенде с использованием реактора РИС-П [6] при изучении протекания гетерогенно-каталитической нейтрализации газовой смеси, состоящей из углеводородов и кислорода, на керамическом носителе с нанесенным на его поверхность катализатором Co_3O_4 . Подаваемая в реактор газовая смесь содержит кислород в значительном избытке по отношению к органическим примесям. При условии, что адсорбция реагентов на поверхности каталитического преобразователя

соответствует изотерме Ленгмюра [7] и его поверхность является однородной, то протекающую реакцию можно рассматривать как реакцию первого порядка по углеводородам.

В результате интегрирования выражения (1) от C_k до C_0 и от 0 до t_k получена зависимость степени превращения углеводородов в кинетической области от параметров процесса:

$$x_k = 1 - \exp\left(-t_k \cdot \frac{273}{T} \cdot k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot C_k^n \cdot \frac{S_k}{V_p}\right). \quad (6)$$

где $C_0^{C_6H_6}$ – концентрация газообразного вещества в начальный момент времени, г/м³; $C_k^{C_6H_6}$ – концентрация газообразного вещества в конце реакции, г/м³; t_k – время контакта газового потока с катализатором, с.

На основании полученной зависимости (6) проведен ряд экспериментов, в которых исследовались температурные зависимости каталитической конверсии углеводородов от управляющих параметров процесса: начальной концентрации углеводородов, поверхностной концентрации каталитически активных элементов на носителе, времени контакта фаз и площади носителя, занятой каталитически активными центрами.

Для нахождения таких параметров выражения (26), как предэкспоненциальный множитель k_0 , энергия активации E и значение степени n , зависимость (4) с учетом (5) логарифмирована и линеаризована:

$$\ln\left(\ln \frac{C_0^{C_6H_6}}{C_k^{C_6H_6}}\right) = \ln(k_0) - \frac{E}{RT} + n \cdot \ln C_k + \ln \frac{S_k}{V_p} + \ln t_k. \quad (7)$$

По данным проведенных экспериментов составлен массив значений, входящих в зависимость (6), в количестве 48 точек. В результате вычислений выражения (7) найдены значения энергии активации $E=1,331 \cdot 10^5$ Дж/моль; предэкспоненциального множителя $k_0=3,358 \cdot 10^8$ с⁻¹ и показателя степени $n=0,547$.

По полученному выражению (6) рассчитаны значения степеней превращения углеводородов в кинетической области при различных значениях поверхностной концентрации катализатора на носителе, начальной концентрации углеводородов в газовом потоке, времени контакта фаз и площади носителя, занятой каталитически активными центрами.

Результаты расчетов и сравнение их со значениями степеней конверсии углеводородов, полученными на основании экспериментальных данных, графически представлены на рис. 1–4.

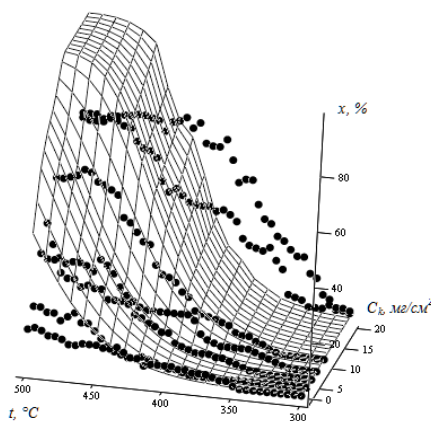


Рисунок 1 – Температурные зависимости степеней каталитической деструкции углеводородов (%) по экспериментальным данным (точки) и по модели протекания процесса в кинетической области (кривые) для каталитических нейтрализаторов с различной поверхностной концентрацией катализатора Co_3O_4 (мг/см²)

Как показано на рис. 1, экспериментальные данные достаточно хорошо аппроксимируются кривой, полученной по выражению (6), до температуры перехода кинетической области протекания исследуемого процесса в диффузионную. Значения этой температуры варьируются в пределах 420–430 °С. Степень термокаталитической конверсии бензола возрастает с увеличением поверхностного содержания каталитически активных центров на носителе до концентрации насыщения.

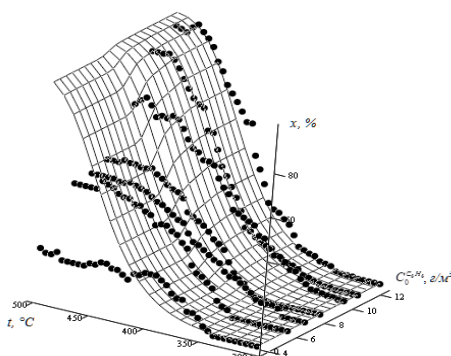


Рисунок 2 – Температурные зависимости степеней каталитической деструкции паров углеводородов (%) по экспериментальным данным (точки) и по модели протекания процесса в кинетической области (кривые) при различной начальной концентрации паров углеводородов в газовом потоке (г/м^3)

При изменении начальной концентрации углеводородов в газовом потоке от $3,608$ до $8,095 \text{ г/м}^3$ (рис. 2) экспериментальные данные хорошо описываются полученной зависимостью (6) до температуры перехода кинетической области протекания процесса в диффузионную, которая во всех представленных случаях находится в пределах $415\text{--}430 \text{ }^\circ\text{C}$. С увеличением начальной концентрации углеводородов в потоке газа с $9,814$ по $12,41 \text{ г/м}^3$ температура перехода кинетической области в диффузионную отмечена $430 \text{ }^\circ\text{C}$, $450 \text{ }^\circ\text{C}$ и $480 \text{ }^\circ\text{C}$.

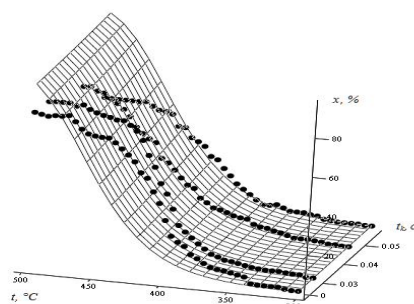


Рисунок 3 – Температурные зависимости степеней каталитической деструкции паров углеводородов по экспериментальным данным (точки) и по модели протекания процесса в кинетической области (кривые) при различном времени контакта фаз (с)

Температура перехода кинетической области протекания изучаемого процесса в диффузионную возрастает от 440 до $475 \text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 3) при уменьшении времени контакта взаимодействующих фаз, т.е. при увеличении скорости газового потока.

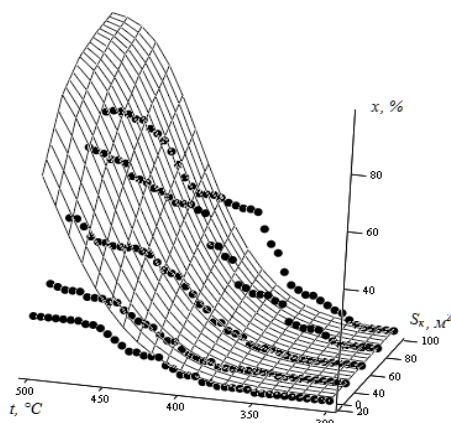


Рисунок 4 – Температурные зависимости степеней каталитической деструкции паров углеводородов (%) по экспериментальным данным (точки) и по модели протекания процесса в кинетической области (кривые) для оксиднокобальтового каталитического нейтрализатора при различных значениях площади, занятой каталитически активными центрами, по отношению к общей площади носителя (%)

Температура перехода кинетической области исследуемого процесса в диффузионную область при всех изучаемых значениях площадях носителя, занятых каталитически активными центрами, отмечается в пределах значений 425–430 С (рис. 4).

Совместное использование полученной зависимости (6) с зависимостью степени превращения углеводородов во внешнедиффузионной области протекания гетерогенно-каталитического процесса, описанной в работе [8], позволили получить общую модель протекания гетерогенно-каталитического процесса деструкции углеводородов с учетом влияния всех входных параметров:

$$\begin{cases} x_k = 1 - \exp\left(-t_k \cdot \frac{273}{T} \cdot k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot C_k^n \cdot \frac{S_k}{V_p}\right); \\ x_d = 1 - \exp\left(-\beta \cdot t_k \cdot \frac{273}{T} \cdot \frac{S}{V_p}\right). \end{cases} \quad (8)$$

Целесообразность и эффективность использования предложенной модели (8) для описания термокаталитической деструкции углеводородов в кинетической и диффузионной областях протекания гетерогенно-каталитического процесса подтверждена экспериментально. Результаты экспериментов и расчетов графически представлены на рис. 5.

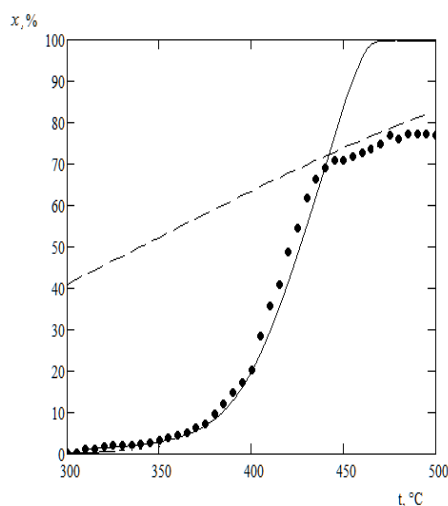


Рисунок 6 – Температурные зависимости степени каталитической конверсии паров углеводородов (%), полученные для кинетической области x_k (сплошная кривая), внешнедиффузионной области x_d (пунктирная кривая) и по экспериментальным данным (точки)

Проведенные исследования дают возможность использовать полученные данные по кинетике для моделирования протекания процесса в промышленных аппаратах. Предложенная модель расчетов (8) послужила основой для проектирования и изготовления эффективного каталитического преобразователя газовых выбросов от мусороперерабатывающей установки для морского торгового порта г. Херсона [9].

Благодарность. Работа выполнена при поддержке Европейской комиссии, проект DISKNET PIRSES-GA-2011-294933.

Литература

1. Levenspiel O. Chemical Reaction Engineering / Octave Levenspiel – New York: John: Wiley & Sons, Inc., 1999. – 684 p.
2. Махлин В.А. Разработка и анализ гетерогенно-каталитических процессов и реакторов / В.А. Махлин // Теоретические основы химической технологии – 2009. – Т. 43. – № 3. – С. 261–275.
3. Ахназаров С.Л., Кафаров В.В. Методы оптимизации в химической технологии / Ахназаров С.Л., Кафаров В.В. – М.: Высш. шк. – 1985. – 327 с.
4. Царева З.М. Теоретические основы химической технологии / Царева З.М., Орлова Е. И. – Киев: Вища шк., 1986. – 271 с.
5. Крылов О.В. Гетерогенный катализ / Крылов О.В. – М.: "Академкнига", 2004. – 679 с.

6. Пономаренко А.В. Стенд для изучения кинетических и газодинамических параметров каталитических процессов очистки газов / А.В. Пономаренко, Е.В. Краснокутский, В.Е. Ведь, В.А. Коший // *Інтегровані технології та енергозбереження*. – Харків: НТУ «ХПІ» – № 2. – 2013. – С. 82–86.
7. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии / Касаткин А.Г. – М.: ООО ТИД "Альянс", 2004. – 753 с.
8. Пономаренко А.В. Определение коэффициента массоотдачи в оформлении гетерогенно-каталитических процессов / А.В. Пономаренко, В.Е. Ведь // *Східно-Європейський журнал передових технологій*. – Харків: «Технологічний центр». – 2014. – №2/6(68). – С. 42–46.
9. Пономаренко А.В. Создание каталитического блока очистки газовых выбросов мусороперерабатывающей установки производительностью 100 гк/ч / В.Е. Ведь, А.В. Пономаренко, Е.В. Краснокутский // *Наукові праці Одеської національної академії харчових технологій*. – Одеса: ОНАХТ. – 2014. – Вип. 45. – Т. 3.– С. 180–185.

Bibliography (transliterated)

1. Levenspiel O. Chemical Reaction Engineering. Octave Levenspiel – New York: John: Wiley & Sons, Inc., 1999. – 684 p.
2. Mahlin V.A. Razrabotka i analiz geterogenno-kataliticheskikh protsessov i reaktorov. V.A. Mahlin. Teoreticheskie osnovy himicheskoy tehnologii – 2009. – Т. 43. – # 3. – P. 261–275.
3. Ahnazarov S.L., Kafarov V.V. Metody optimizatsii v himicheskoy tehnologii. Ahnazarov S.L., Kafarov V.V. – М.: Vyssh. shk. – 1985.– 327 p.
4. Tsareva Z.M. Teoreticheskie osnovy himicheskoy tehnologii. Tsareva Z.M., Orlova E.I. – Kiev: Vischa shk.,1986. – 271 p.
5. Kryilov O.V. Geterogenyiy kataliz. Kryilov O.V. – М.: "Akademkniga", 2004. – 679 p.
6. Ponomarenko A.V. Stend dlya izucheniya kineticheskikh i gazodinamicheskikh parametrov kataliticheskikh protsessov ochistki gazov. A.V. Ponomarenko, E.V. Krasnokutsky, V.E. Ved, V.A. Koschiiy. Integrovani tehnologii ta energozberezhennya. – Harkov: NTU «ХПІ» – # 2. – 2013. – P. 82–86.
7. Kasatkin A.G. Osnovnyie protsessy i apparaty himicheskoy tehnologii. Kasatkin A.G. – М.: ООО ТИД "Альянс", 2004. – 753 p.
8. Ponomarenko A.V. Opredelenie koeffitsienta massootdachi v oformlenii geterogenno-kataliticheskikh protsessov. A.V. Ponomarenko, V.E. Ved. Shidno-Evropeyskiy zhurnal peredovih tehnologii. – Harkiv: «Tehnologichnyi tsentr». – 2014. – #2/6(68). – P. 42–46.
9. Ponomarenko A.V. Sozdanie kataliticheskogo bloka ochistki gazovyih vyibrosov musoropererabatyivayushey ustanovki proizvoditelnostyu 100 gk/ch / V.E. Ved, A.V. Ponomarenko, E.V. Krasnokutsky. Naukovi pratsi Odeskoyi natsionalnoyi akademiyi harchovih tehnologiy. – Odesa: ONAHT. – 2014. – Vip. 45. – Т. 3.– P. 180–185.

УДК 66.092.147.542

Пономаренко Г.В., Ведь В.Є., Петар Варбанов, Сатаєв М.І.

**КІНЕТИЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ПЕРЕБІГУ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛІТИЧНИХ ПРОЦЕСІВ
ОЧИЩЕННЯ ГАЗОВИХ ВИКИДІВ**

Запропоновано залежність перебігу гетерогенно-каталітичного процесу окиснення газових викидів у кінетичній області на каталізаторі – Co_3O_4 , нанесеному на керамічний носій, з урахуванням впливу керуючих параметрів процесу: поверхневої концентрації каталізатору на носії, концентрації забруднюючих речовин у газовому потоці, швидкості газового потоку, зайнятої каталітичними сполуками площі носія.

Ponomarenko A.V., Ved` V.E., Petar Varbanov, Sataev M.I.

**KINETIC REGULARITIES OF HETEROGENEOUS CATALYTIC PROCESSES
OF GAS EMISSIONS PURIFICATION**

A mathematical model of the heterogeneous catalytic process gas emissions oxidation course in the kinetic and external diffusion areas on the catalyst – Co_3O_4 deposited on a ceramic carrier is suggested. The model contains parameters: surface catalyst concentration on the carrier, pollutants concentration in the gas flow, gas flow rate, the carrier area by catalytic compounds occupied.