

Краснокутский Е.В., Вель В.Е.

**МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА МАССООБМЕНА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ
АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ**

Начало XXI века в экономически развитых странах характеризуется ужесточением противоречий между развитием энергетики, транспорта, сельскохозяйственных производств и состоянием окружающей среды. Эти противоречия отражаются в возрастающем загрязнении биосферы различными твердыми частицами (пыль, зола, сажа), оксидом и диоксидом углерода, диоксидом серы, оксидами азота переменной валентности, разными летучими углеводородами, в том числе канцерогенными и токсичными, хлор-, фтор- и серосодержащими отходами, ядохимикатами, пестицидами, диоксинами, фуранами, которые являются фактически отравляющими веществами. Накопление отходов прямо пропорционально росту населения планеты, вносящего свой вклад в загрязнение окружающей среды ростом твердых бытовых отходов, включающих непригодные лекарственные и химические препараты, проч. [1].

В Украине, даже в нынешний период ее развития, характеризующийся, в силу объективных причин, резким спадом производства, ежегодные отходы вредных веществ достигают 60 млн. тонн, в том числе 20 млн. тонн составляет эмиссия газов в атмосферу.

В этой связи весьма актуальными являются исследования, направленные на создание современных средств очистки газовых выбросов, которые должны базироваться на создании оптимальных моделей процессов конверсии вредных газовых выбросов в объеме каталитических преобразователей.

Теория химических реакторов [2] предлагает весьма приближенные методы расчета каталитических преобразователей. Создание эффективных конструкций каталитических конвертеров требует разработки современных методов их проектирования.

Тем не менее, закономерности химической кинетики и массопередачи являются общей базой для разработки новой современной теории химических реакторов [3].

Для решения задач, связанных с изучением и разработкой реакторов, процесс конверсии можно представить несколькими моделями, с помощью которых можно не только воспроизвести известные свойства процесса, но и предсказать ранее неизвестные [4].

Нами предложен новый метод расчета каталитической конвертеров вредных газовых выбросов на металлических носителях. Метод основан на анализе процессов конверсии, определении области протекания процесса, моделировании процесса в каждой из этих областей и, в конечном итоге, нахождении оптимальных геометрических, газодинамических, термических параметров, определяющих конструкцию самого нейтрализатора.

Физическая модель процесса конверсии отходящих газов, содержащих органические примеси, монооксид углерода, оксиды серы и азота, определялась посредством реактора проточного типа, который является прообразом промышленных нейтрализаторов газов.

Рабочий объем реактора заполнялся металлическими насадками в виде неплотно скрученных полосок, в поверхность которых были импрегнированы каталитически активные соединения. Совокупный объем насадки составлял 10 см^3 с общей поверхностью контакта фаз 130 см^2 . Температуру исследований в объеме реактора изменяли с 20 до 450 °C со средней скоростью $0,25 \text{ }^\circ\text{C}/\text{с}$; скорость газового потока на входе в реактор варьировали в пределах от $5,5 \cdot 10^{-5}$ до $2,2 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{с}$.

Объектом изучения процесса конверсии являлись продукты превращений последовательной реакции, протекающей при термической деструкции на катализаторе одного из наиболее стойких к термическому разрушению соединений – бензола. Среднее содержание бензола на входе в реактор составляло $8 \text{ г}/\text{м}^3$. Состав газовой смеси на выходе из реактора анализировали с помощью хроматографа ОКСИ 5М-5 и газоанализатора «Инфраклар». Эксперименты проводились при атмосферном давлении в условиях максимально приближенных к изотермическим.

Поскольку изученный носитель разрабатываемых каталитических преобразователей имеет пористую структуру, то лимитирующими стадиями протекания реакции на его поверхности могут быть только внешнекинетическая или внешнедиффузионная области. При высоких скоростях газового потока и высоких температурах (т.е. в условиях, характерных для выпускного тракта двигателей внутреннего сгорания [5]) гетерогенно-каталитический процесс лимитируется скоростью диффузии исходных веществ из потока к внешней поверхности катализатора или скоростью диффузии продуктов реакции от

нее в поток. Именно это и определяет необходимость исследования процессов окисления при таких условиях, соответствующих внешнедиффузионной области.

В результате проведенных экспериментов был получен ряд характерных кривых зависимости степени конверсии бензола от температуры.

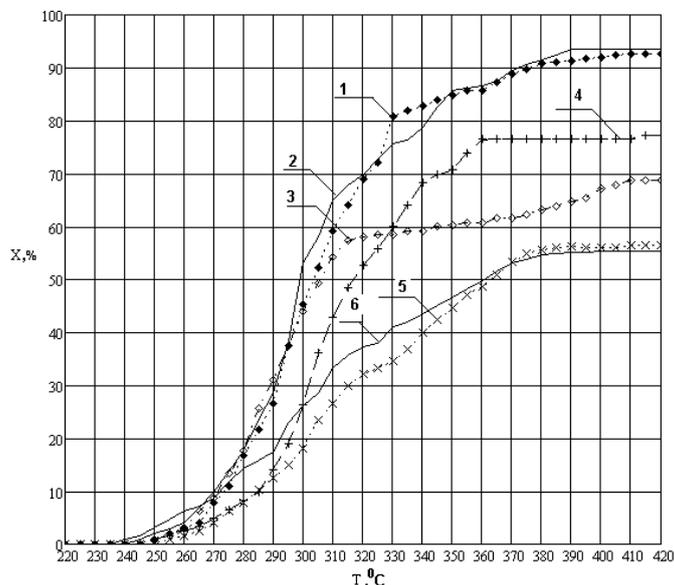


Рисунок 1 – Экспериментальные данные зависимости степени конверсии от температуры при различных скоростях газового потока

Обработкой полученных кривых в допущении о первом порядке скорости протекания реакции окисления бензола на поверхности каталитического преобразователя в соответствии с уравнением закона действующих масс можно получить значения температур перехода [4, 7] процесса деструкции бензола из кинетической во внешнедиффузионную область.

Экспериментальные данные (рис. 1) представляли в виде уравнения закона действующих масс, в которое было поставлена зависимость константы скорости от температуры, выражаемая уравнением Арениуса.

Это позволило получить зависимость степени превращения бензола ($X_{C_6H_6}$, %) от температуры (формула 1):

$$X_{C_6H_6} = 1 - \exp\left(-t_{ex} \cdot \frac{273}{T} \cdot k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\right), \quad (1)$$

где k_0 - предэкспоненциальный множитель, c^{-1} ; E - энергия активации химической реакции, Дж/моль; R - универсальная газовая постоянная, Дж/К·моль; T - температура в зоне реакции, К.

Логарифмируя данное выражение можно получить:

$$\ln\left(\frac{\ln(1 - X_{C_6H_6})}{-t_{ex} \times \frac{273}{T}}\right) = \ln k_0 - \frac{E}{RT}. \quad (2)$$

Левая часть этого выражения представляет собой натуральный логарифм константы скорости процесса. Подстановкой в него экспериментальных данных можно получить графические зависимости следующего вида (рис. 2). Как следует из рис. 2, графическая зависимость имеет два линейных участка, отличающиеся разными наклонами к оси обратных температур. Эти участки соответствуют протеканию процесса каталитической конверсии во внешнекинетической (с меньшим углом наклона) и диффузион-

ной (с большим углом наклона) областей. Абсцисса точки пересечения касательных, проведенных к этим участкам, соответствует температуре перехода из внешнекинетической в диффузионную область процесса каталитической конверсии (табл. 1).

Описание части кривой, лежащей в низкотемпературной области протекания процесса конверсии, соответствующей кинетической области протекания процесса конверсии частично затронуто в наших работах [8, 9].

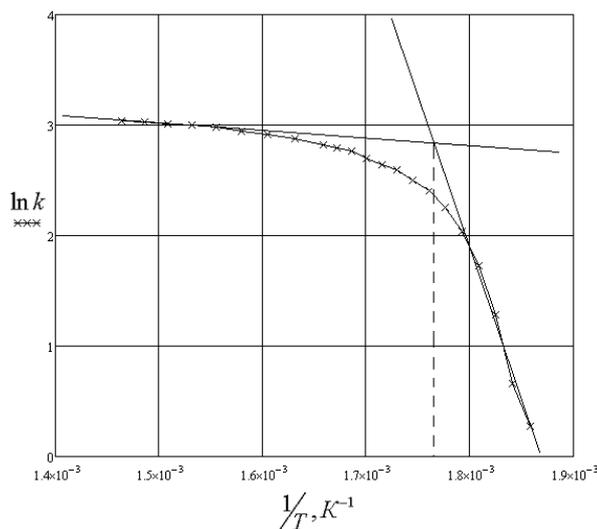


Рисунок 2 – Зависимость логарифма константы скорости от обратной температуры

Данные о температуре перехода позволяют обоснованно выделить внешне-диффузионную область для исследования с целью составления модели, определяющей параметры каталитического нейтрализатора. При этом были использованы данные о степени конверсии бензола при температурах больших, чем, определенная как максимальная температура перехода процесса конверсии из кинетической области в диффузионную – 330 °С.

Таблица 1 – Значения температур перехода процесса окисления бензола из кинетической во внешнедиффузионную область в зависимости от скорости подачи газового потока в реактор

Скорость газового потока, $\times 10^5 \text{ м}^3/\text{с}$	5.528	6.806	8.931	11.06	16.58	22.11
Температура перехода, °С	330	320	315	310	300	305

Разделение процесса каталитической конверсии на отдельные области необходимо для выделения существенных и несущественных факторов, влияющих на процесс, протекающий в каждой из этих областей. Это позволяет, в свою очередь, принимать ряд допущений, которые значительно снижают сложность вычислений, существенно не влияя на их точность.

В расчете коэффициента массопередачи для гетерогенно-каталитического процесса, протекающего в области внешней диффузии, принималось допущение о том, что концентрация исходного соединения (бензола) на поверхности носителей каталитического преобразователя ничтожно мала и стремится к нулю. Действительно, поскольку скорость химического превращения экспоненциально возрастает с увеличением температуры (в соответствии с уравнением Аррениуса), то, начиная с некоторой температуры, скорость реакции будет значительно превосходить скорость подвода реагирующих веществ в зону химической конверсии, т.е. на поверхность каталитического преобразователя.

Данное допущение позволяет определить среднюю движущую силу процесса массопередачи как среднее логарифмическое разностей концентраций бензола в ядре потока и на поверхности каталитического преобразователя.

По экспериментальным данным в соответствии с известными уравнениями и соотношениями массопередачи [4, 7] были найдены значения критериев Нуссельта, Рейнольдса и Прандтля. При расчетах значение характерного линейного размера определялось как эквивалентный диаметр единичного элемента носителя с катализатором.

Далее проводили идентификацию параметров уравнения, связывающего критерии массопередачи:

$$Nu = A \cdot Re^m \cdot Pr^n \cdot \frac{\Gamma_1}{\Gamma_2}, \quad (3)$$

где A , m , n – параметры уравнения; $\frac{\Gamma_1}{\Gamma_2}$ – геометрический симплекс подобия.

Логарифмический вид уравнения (3) имеет линейный характер относительно его параметров, что позволяет применить к нему методы математической статистики и идентифицировать параметры уравнения: A , m и n .

В результате вычислений получены следующие значения параметров: $m = 1,164$, $n = 2,508$. Принимая геометрический симплекс равным отношению внутреннего диаметра реактора (проточного аппарата) к его длине (длине зоны контакта фаз), получим соответственно множитель A и $\frac{\Gamma_1}{\Gamma_2}$: $A = 71,536$,

$$\frac{\Gamma_1}{\Gamma_2} = 0,1.$$

Подстановка найденных значений параметров в уравнение (3) позволяет представить результаты вычислений в графическом виде, представленным рис. 3.

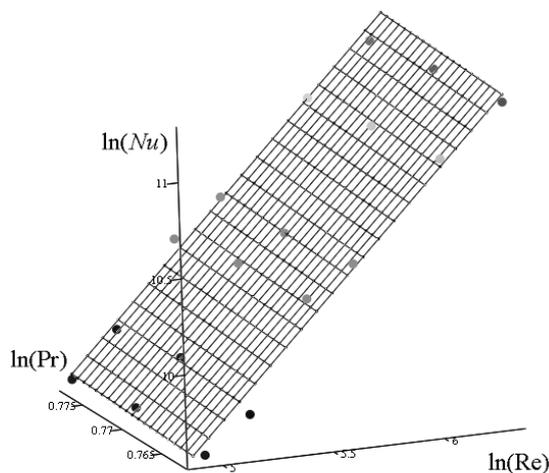


Рисунок 3 – Расчетная (поверхность) и экспериментальные параметры процесса конверсии бензола

Оценка адекватности полученной модели проводилась с помощью критерия Фишера [10]. Расчетное значение критерия составило $F_p = 70.636$, а табличное – $F_T = 2.38$, что говорит о высокой степени соответствия полученного уравнения экспериментальным данным.

Таким образом, была создана математическая модель процесса каталитической конверсии ароматических углеводородов в диоксид углерода, определены ее основные оптимальные параметры процесса: скорость газового потока, температура в зоне катализа, концентрация органического соединения в газовом потоке. Данные параметры позволяют определить объем активной части катализатор, поверх-

ность носителей, геометрические параметры нейтрализатора и его месторасположение в выпускном тракте теплоэнергетического устройства.

Литература

1. Веды В.Е., Остапчук В.Н., Уманец Н.Г., Ровенский А.И. Процессы катализа как эффективные методы очистки газовых выбросов от примесей вредных веществ // Проблемы машиностроения. – 2007. – Т.10. – № 3. – С. 76–80.
2. О. Левеншпиль. Инженерное оформление химических процессов. Изд-во «Химия». М., 1969. – 624 с.
3. Иоффе И.И., Письмен Л.М. Инженерная химия гетерогенного катализа. Изд-во «Химия», Л., 1972. – 464 с.
4. Бесков В.С., Флокк В. Моделирование каталитических процессов и реакторов. – М.: Химия, 1991. – 256 с.
5. Крылов О.В., Третьяков В.Ф. Каталитическая очистка выхлопных газов автомобильного транспорта. По материалам VII международного конгресса по катализу и очистке автомобильных газов // Катализ в промышленности, №4, 2007, с. 44–54.
6. Царева З.М., Орлова Е.И. Теоретические основы химической технологии. – К.: Вища шк. Головное изд-во, 1986. – 271 с.
7. Царева З.М., Товажнянский Л.Л., Орлова Е.И. Основы теории химических реакторов (компьютерный курс): Учеб. для химико-техн. спец. / Под ред. З.М. Царевой. – Харьков: ХГПУ, 1997. – 624 с.
8. Веды В.С., Краснокутский С.В. Перспективы создания каталитических преобразователей на металловолоконистых носителях. Сотрудничество для решения проблемы отходов: Матер. VII Международной конференции 7–8 апреля 2010 р. – г. Харьков: ЭкоИнформ, 2010. – С. 79–81.
9. Веды В.С., Краснокутский С.В. Кінетика процесів конверсії ароматичних вуглеводнів. Сучасні технології в промисловому виробництві: Матеріали Всеукраїнської міжвузівської науково-технічної конференції 19–23 квітня 2010 р. – г. Суми: Вид-во СумДУ, 2010. – Ч. I. – С. 119.
10. Батунер. Л.М., Позин М.Е., Математические методы в химической технике, Изд-во «Химия», Л. 1971. 824 стр., 82 табл., 207 рис.

УДК 66.011

Краснокутський С.В., Веды В.С.

МОДЕЛЬ ПРОЦЕСУ МАСООБМІНУ КАТАЛІТИЧНОЇ КОНВЕРСІЇ АРОМАТИЧНИХ ВУГЛЕВОДНІВ

Розглянуто методику складання математичної моделі каталітичного перетворювача шкідливих газових викидів різних теплоенергетичних улаштувань, у т.ч. й автомобілів.

Krasnokutskiy E.V., Ved V.E.

MODEL OF MASS TRANSFER CATALYTIC CONVERSION OF AROMATIC HYDROCARBONS

There is considered the method of preparation of the mathematical model of the catalytic converter of harmful gas emissions of various thermal power units, including cars.