

Краснокутский Е.В., Вель В.Е., Пономаренко А.В., Коций В.А.

СТЕНД ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ И ГАЗОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ОЧИСТКИ ГАЗОВ

Введение. Ужесточение требований, предъявляемых к уровню газовых выбросов промышленных теплоэнергетических устройств и транспортных средств в настоящее время, определяет необходимость создания современных методов и средств нейтрализации газов [1–3]. Современное аппаратное оформление определения кинетических и газодинамических параметров каталитических процессов очистки газов является основным инструментом, определяющим совершенство таких методов и средств.

При разработках новых установок для проведения кинетических и газодинамических исследований следует стремиться к реализации наиболее полной возможности получения информации о проведении каталитических процессов конверсии для последующего составления математических моделей протекания процессов в реакторах с различной структурой потока с перспективой проектирования на этой основе новых совершенных промышленных конструкций преобразователей газовых выбросов [4].

Теорией химических реакторов определено, что для проведения гетерогенно-каталитических кинетических исследований используют три метода: интегральный, дифференциальный и проточно-циркуляционный [5, 6]. Каждому из методов соответствуют известные типы реакторов, которым присущи определенные преимущества и недостатки.

Установки для проведения гетерогенных каталитических исследований кинетики конверсии газов должны давать возможность варьировать размер частиц катализатора и их количество, применять различные по агрегатному состоянию и составу обезвреживаемые вещества, контролировать температурный режим процесса конверсии и определять его гидродинамические характеристики. Это определяет необходимость разработки не только рациональной схемы исследовательского стенда, но и конструкции реактора, в котором протекают каталитические, тепловые и гидромеханические процессы.

Необходимые параметры функционирования стенда

Современные нейтрализаторы вредных газовых выбросов должны обеспечивать высокую степень очистки при минимальном и известном гидродинамическом сопротивлении газового тракта конструкции и слоя катализатора, а так же отличаться минимальной потребительской стоимостью.

В комплекс параметров, которые подлежат исследованию, необходимо включать: оптимальное количество каталитически активных центров в объеме нейтрализатора и экономическую целесообразность производства, как носителей катализаторов, так и катализаторов. Для выполнения этих требований к нейтрализаторам испытательные установки должны определять следующие параметры свойств катализаторов и носителей: скорость и полноту реакции, температурные диапазоны функционирования катализаторов, кинетические закономерности химического превращения вредных газовых выбросов, газодинамические характеристики носителей катализаторов, являющиеся функцией последовательности чередования элементов упаковки носителей в объеме нейтрализаторов (тип материала носителя, структура элемента его упаковки, взаимное расположение элементов упаковки).

Наиболее актуальными проблемами, которые необходимо решить для Украины в области экологии, являются обеспечение современных создаваемых комплексов для переработки твердых промышленных и бытовых отходов высокую степень защиты от вредных газовых выбросов мусороперерабатывающих комплексов [3], двигателей внутреннего сгорания [7], выбросов различных теплоэнергетических устройств, например, коксохимических предприятий и предприятий металлургической промышленности [1].

Анализ работы различных теплоэнергетических установок показывает, что в выпускных газовых трактах соблюдаются приблизительно следующие параметры функционирования:

- температура 100–1000 °С;
- условная скорость подачи изучаемых газов – 5000–12000 ч⁻¹.

Это определяет основные эксплуатационные характеристики создаваемых испытательных стендов, которые также должны обеспечивать:

- возможность проведения анализов как газообразных (метан, пропан, монооксид углерода) и жидких (спирты, эфиры, бензол, хлорбензол) так и твердых веществ (фенол и нафталин);
- проведение комплексного анализа сложных углеводородных паровоздушных смесей в изотермических и адиабатических режимах;
- регистрацию газодинамических параметров протекания гетерогенно-каталитических реакций;

- регулируемые продольные и радиальные градиенты температур, а так же регистрацию таковых, возникающих при протекании экзотермических реакций;
- определение градиентов температур между тепловыделяющей поверхностью и основным потоком газа.

Устройство и принцип работы стенда

Нами создан стенд для изучения кинетических и газодинамических параметров каталитических процессов очистки газов. Исследуемый газ подается в смеситель 3 из баллона 2. При необходимости газ смешивается в смесителе 3 вместе с воздухом, нагнетаемым посредством компрессора 1. Количественный состав смешиваемых газов в смесителе 3 задается соотношением скоростей газовых потоков. Использование в одной схеме возможности подачи газов, как из баллонов, так и от компрессора позволяет получать несколько типов смесей, например, углеводород-воздух, азот-воздух, гелий-кислород, гелий-кислород-углеводород и т.д. Вентиллями регулируется заданное соотношение газов, подаваемых в смеситель.

В случае необходимости исследования свойств многокомпонентного газа, один или несколько компонентов которого находятся в другом агрегатном состоянии, предусмотрено разделение газового потока на две части, соединяемые после проведения процесса обогащения одной части газа парами жидких или твердых соединений. При этом определенная часть газа направляется в смеситель 6, а заданная часть - в термостатированный сосуд или испаритель. В сосуд помещен жидкий углеводород, а в испаритель - навеска твердого органического соединения. Твердые органические соединения могут быть использованы или в расплавленном состоянии (предусмотрен барботаж через расплав газов - углеводород, азот или гелий). В случае если твердые соединения легко сублимируются (например, нафталин, салициловая кислота, фенол), то их помещают в обогреваемый патрон. Разделенные газовые потоки объединяются вновь в смесителе 6 и поступают в реактор 7.

Стенд для лабораторных исследований протекания каталитических процессов превращений вредных газовых выбросов оснащен датчиками для съема термометрической информации, определения давления, расходов газов. В конструкции стенда предусмотрены точки контроля температур посредством термопар гр. ТХА диаметром 0,1 мм, измерение и регулировка температуры осуществляется восьмиканальным прибором РТЭ-4.8. Измерение, контроль и регулировка расходов газов осуществляется реометрами и ротаметрами. Регулировка расходов газов осуществляется с помощью регулировочных вентилей. Давление, создаваемое слоем катализатора, измеряется с помощью U-образного манометра.

Для поддержания необходимого температурного режима проведения каталитических процессов в изотермическом или адиабатическом режимах в реакторе, в аппаратное оформление стенда включены восьмиканальный прибор РТЭ-4.8, который регулирует связь между термоприемниками и системой нагрева реактора.

Качественный и количественный состав газов, входящих и выходящих из реактора, определяется с помощью газоанализатора Инфракар 5М-2.02.

Основные параметры функционирования стенда выводятся в реальном масштабе времени на ЭВМ (на схеме установки по рис. 1 не указан).

В узле 7 рис. 1, обозначенном как обогреваемый теплоизолированный реактор, в зависимости от целей проводимых исследований размещали реакторы различных конструкций, например, проточные (рис. 2, 3) и безградиентный (рис. 4).

Эти реакторы были использованы для изучения кинетических параметров катализаторов. Конструктивные особенности известных реакторов нами были трансформированы в новые с целью придания им функциональной направленности и в технологических целях удобства их обслуживания, создание заданного теплового режима - обеспечения соответствующей тепловой изоляции и возможности охлаждения.

На рис. 2 приведена схема проточного реактора, который может быть использован и как реактор смешения периодического типа (РИС-П). Конструктивные особенности этого реактора: штуцеры для загрузки катализатора 3, ввода и вывода газа 1 и 5. Реактор оснащен коаксиальным кварцевым капилляром 4, запаянным с одной стороны. В этом капилляре подвижно размещается термопара, что позволяет фиксировать продольный градиент температур, возникающий при адиабатической конверсии органических соединений.

На рис. 3 приведена схема проточного реактора дифференциального типа. В конструкции реактора предусмотрены штуцеры для загрузки катализатора, ввода и вывода газа 1 и 3. Восемь пробоотборников 2 равномерно расположены по длине реактора. Пробоотборники предназначены для размещения в них термопар и служат каналами для отбора проб газа по длине реактора. В таком реакторе легко осуществляется регулировка температур газов по его длине в случае необходимости поддержания изотермического режима; проведения исследований распределения температур газа для проведения процесса конверсии

в адиабатическом режиме; одновременная фиксация концентраций исходных веществ и продуктов реакции каталитической конверсии по длине реактора. Кроме этого конструкция реактора (рис. 3) позволяет проводить исследования температурного поля реакционного газа в реальном времени, что дает возможность снизить инерционность измерения температуры. Размещение термопар на поверхности, внутри зерна катализатора и в потоке газа создает предпосылки для фиксации температурных явлений разогрева катализатора при протекании экзотермических процессов.

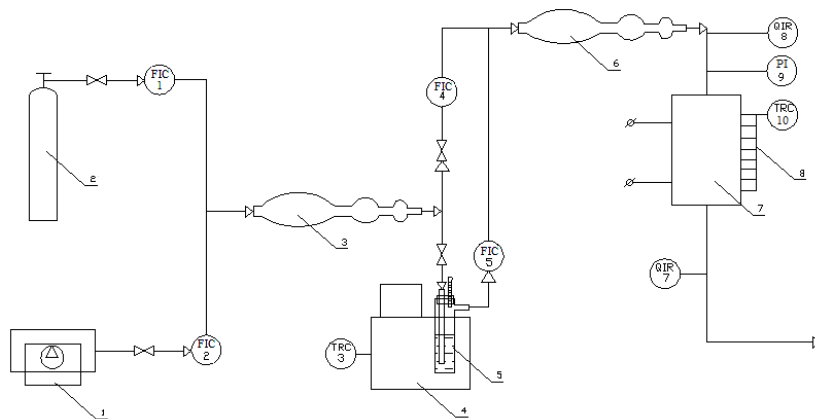


Рисунок 1 – Лабораторный стенд для изучения кинетических и газодинамических параметров каталитических процессов конверсии газов:
 1 – компрессор; 2 – баллоны для подачи газов;
 3, 6 – смесители; 4 – термостат; 5 – сосуд с одним из жидких углеводородов;
 7 – обогреваемый теплоизолированный реактор; 8 – термопары

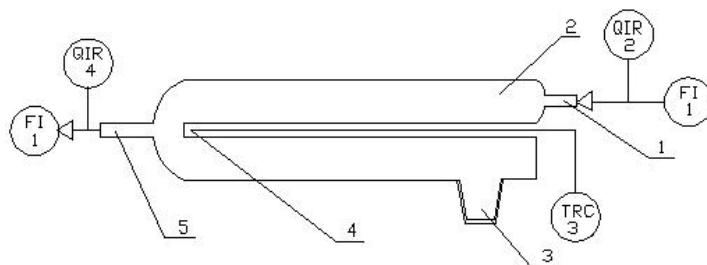


Рисунок 2 – Проточный реактор или РИС-П:
 1, 5 – штуцеры ввода и вывода газа; 2 – корпус реактора;
 3 – штуцер загрузки-выгрузки катализатора; 4 – коаксиальный капилляр

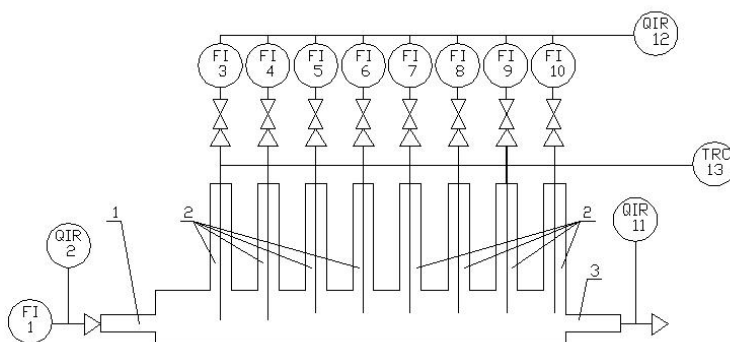


Рисунок 3 – Проточный реактор дифференциального типа:
 1, 3 – штуцеры подачи-вывода газа и загрузки-выгрузки катализатора; 2 – пробоотборники

Считается [5, 8], что проточно-циркуляционный метод является наиболее перспективным при изучении кинетических и газодинамических параметров каталитических процессов очистки газов.

Общая схема такого реактора, заимствованная из работы [9], приведена на рис. 4. Реактор состоит из теплообменной камеры 1, оснащенной электрообогревом 2, внутренней камеры 8 с отверстиями 4 и гильзой 5 для катализатора, представляющей собой суженную часть внутренней камеры со стеклянной сеткой 6. Нижняя часть внутренней камеры с помощью шлифа 7 соединена с трубкой 8, через штуцер 9 которой осуществляют подачу газа в реактор. Трубка 8 проходит через электромагнитную катушку 10, которая обеспечивает возвратно-поступательное движение поршня 11, достигаемое благодаря попеременному включению выключению катушки. В нижней части поршня имеется объем 12, заполненный полосками трансформаторного железа. Пружины 13, 14 амортизируют удары поршня. В верхней части реактора имеются два штуцера 15, 16 для отвода газа, люк 17 для загрузки и выгрузки катализатора, карманы 18 и 19 для термопары. Реактор помещают в стеклянный цилиндр 20 для термостатирования с таким расчетом, чтобы расстояние между стенками цилиндра и реактора составляло 15–18 мм.

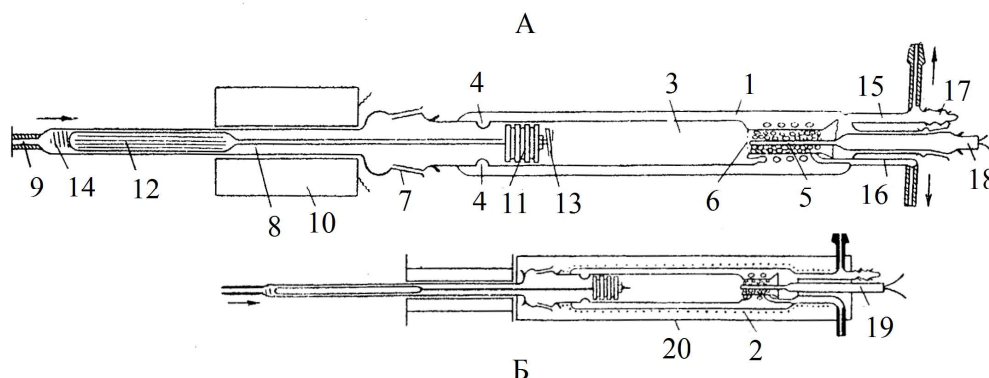


Рисунок 4 - Проточно-циркуляционный реактор:

- 1 - теплообменная камера; 2 - электрообогрев; 8 - внутренняя камера; 4 - отверстия;
 5 - гильза для катализатора; 6 - стеклянная сетка; 7 - шлиф; 8 - трубка; 9 - штуцер;
 10 - электромагнитная катушка; 11 - поршень;
 12 - емкость с полосками трансформаторного железа; 13 и 14 - пружины; 15 и 16 - штуцеры;
 17 - люк; 18 и 19 - карманы для термопары; 20 - стеклянный цилиндр

Реактор с турбулизатором позволяет: а) в случае изменения условий опыта быстрое установление стационарных концентраций реагирующих газов в зоне катализа; б) проведение исследований кинетики каталитических газовых реакций в присутствии водяного пара и с конденсирующимися и полимеризующимися продуктами реакций; в) поддерживать в системе изотермический режим; г) легко осуществлять контроль концентрации веществ до и после слоя катализаторов; д) осуществлять практически любой газодинамический режим при заданной скорости потока реагентов через реактор изменением диаметров гильзы с катализатором и камеры, в которой движется поршень, а также изменением частоты работы поршня.

Посредством созданного стенда и использования описанных реакторов были построены температурные зависимости степени конверсии углеводородов от их концентрации в газовом потоке (рис. 5а), от поверхностной концентрации катализатора на носителе (рис. 5б), от площади поверхности носителя (рис. 5в) и времени контакта газового потока со слоем катализатора (рис. 5г).

Такие проведенные эксперименты позволили получить важнейшие характеристики протекания гетерогенно-каталитического процесса окисления углеводорода: энергию активации, аррениусовский предэкспоненциальный множитель, характеристическую температуру перехода из кинетической области протекания процесса во внешнедиффузионную (рис. 6).

Полученные значения энергии активации E и предэкспоненциального множителя k_0 позволили получить расчетную зависимость степени конверсии углеводородов от температуры (рис. 7), а так же описать математическими моделями ее протекание как в кинетической так и во внешнедиффузионной областях [10].

Выводы. Создан стенд, позволяющий проводить кинетические, газодинамические и температурные исследования разрабатываемых катализаторов и носителей каталитических преобразователей и определять их основные эксплуатационные показатели: энергию активации, предэкспоненциальный множитель уравнения Аррениуса, константу скорости процесса конверсии, коэффициент массоотдачи, аэродинамическое сопротивление. С помощью этих показателей были разработаны математические модели протекания процесса каталитической конверсии в различных областях.

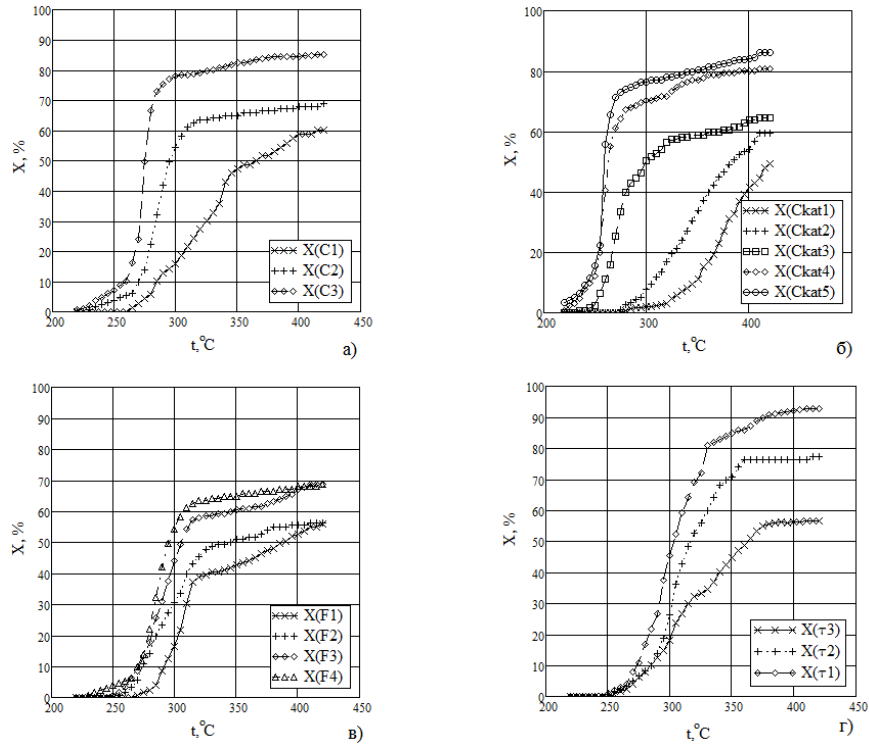


Рисунок 5 - Температурные зависимости степени конверсии углеводородов от:
 а) – концентрации углеводородов в газовом потоке ($C1=4.1 \text{ г/м}^3$, $C2=7.6 \text{ г/м}^3$, $C3=10.7 \text{ г/м}^3$);
 б) - поверхностной концентрации катализатора на носителе ($Ckat1=0.009 \text{ мг/см}^2$, $Ckat2=0.018 \text{ мг/см}^2$,
 $Ckat3=0.069 \text{ мг/см}^2$, $Ckat4=0.459 \text{ мг/см}^2$, $Ckat5=0.917 \text{ мг/см}^2$);
 в) - площади поверхности носителя ($F1=3.04 \times 10^{-3} \text{ м}^2$, $F2=5.99 \times 10^{-3} \text{ м}^2$, $F3=9.04 \times 10^{-3} \text{ м}^2$, $F4=12.49 \times 10^{-3} \text{ м}^2$);
 г) - времени контакта ($\tau1=0.045 \text{ с}$, $\tau2=0.112 \text{ с}$, $\tau3=0.147 \text{ с}$)

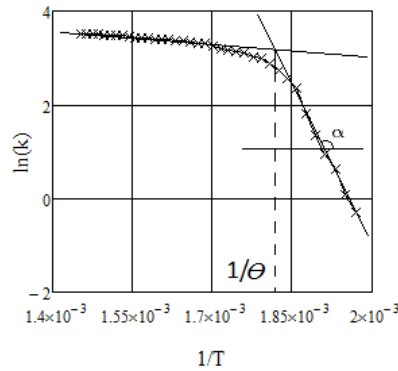


Рисунок 6 - Зависимость логарифма константы скорости процесса конверсии бензола от обратной температуры

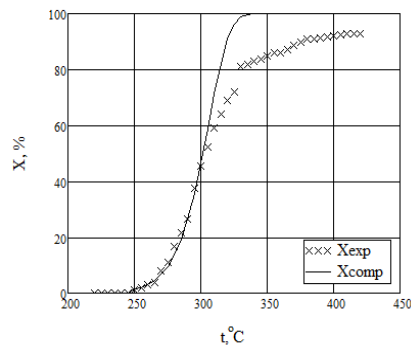


Рисунок 7 - Расчетная X_{comp} и экспериментальная X_{exp} зависимости степени конверсии углеводородов от температуры

Литература

1. Национальный доклад о состоянии окружающей среды в Украине в 2010 году. К.: Центр экологического образования и информации, 2011.
2. Государственный доклад "О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2010 году". М.: 2011.
3. Товажнянський Л.Л., Ведь В.Е., Кошій В.А., Ровенський А.І., Мешалкин В.П., Краснокутський Е.В. Ефективність функціонування очисної системи мобільного комплексу термокаталітичного обезвреживання відходів // Теорет. основи хім. технології. 2011. Т. 45. № 6. С. 648.
4. Бесков В.С., Флокк В. Моделирование каталитических процессов и реакторов. М.: Химия, 1991.
5. Иоффе И.И., Письмен Л.М. Инженерная химия гетерогенного катализа. Л.: Химия, 1972.
6. Levenspiel O. Chemical Reaction Engineering. New York: John Wiley & Sons, 1999.
7. Канило П.М., Бей И.С., Ровенський А.І. Автомобиль и окружающая среда. – Харьков: Прапор, 2000. – 304 с.
8. Mark E. Davis, Robert J. Davis. Fundamentals of Chemical Reaction Engineering. New York: McGraw-Hill, 2003.
9. А.С. 144829 СССР, МПК⁶ B01J8/04. Лабораторный реактор для исследования кинетики газовых каталитических реакций / Г.П. Корнейчук, М.Я. Рубаник; заявл. 02.01.65.
10. Товажнянський Л.Л., Краснокутський Е.В., Ведь В.Е. Кинетика процесса конверсии вредных газовых выбросов двигателей внутреннего сгорания // Математические методы в технике и технологиях – ММТТ-25. 2012. Т. 2. С. 135–138.

Bibliography (transliterated)

1. Nacional'nyj doklad o sostojanii okružhajushhej sredy v Ukraine v 2010 godu. K.: Centr jekologičeskogo obrazovanija i informacii, 2011.
2. Gosudarstvennyj doklad "O sostojanii i ob ohrane okružhajushhej sredy Rossijskoj Federacii v 2010 godu". M.: 2011.
3. Tovazhnjanskij L.L., Ved' V.E., Koshij V.A., Rovenskij A.I., Meshalkin V.P., Krasnokutskij E.V. Jefferktivnost' funkcionirovanija ochistnoj sistemy mobil'nogo kompleksa termokataliticheskogo obezvrezhivaniya othodov Teoret. osnovy him. tehnologii. 2011. T. 45. # 6. p. 648.
4. Beskov V.S., Flokk V. Modelirovanie kataliticheskikh processov i reaktorov. M.: Himija, 1991.
5. Ioffe I.I., Pis'men L.M. Inzhenernaja himija geterogennogo kataliza. L.: Himija, 1972.
6. Levenspiel O. Chemical Reaction Engineering. New York: John Wiley & Sons, 1999.
7. Kanilo P.M., Bej I.S., Rovenskij A.I. Avtomobil' i okružhajushhaja sreda. – Har'kov: Prapor, 2000. – 304 P.
8. Mark E. Davis, Robert J. Davis. Fundamentals of Chemical Reaction Engineering. New York: McGraw-Hill, 2003.
9. A.S. 144829 SSSR, MPK⁶ B01J8/04. Laboratornyj reaktor dlja issledovanija kinetiki gazovyh kataliticheskikh reakcij G.P. Kornejchuk, M.Ja. Rubanik; zajavl. 02.01.65.
10. Tovazhnjanskij L.L., Krasnokutskij E.V., Ved' V.E. Kinetika processa konversii vrednyh gazo-vyh vybrosov dvigatelej vnutrennego sgoranija Matematicheskie metody v tehnike i tehnologijah – ММТТ-25. 2012. Т. 2. p. 135–138.

УДК 66.023.2

Краснокутський С.В., Ведь В.С., Пономаренко Г.В., Кошій В.А.

**СТЕНД ДЛЯ ВИВЧЕННЯ КІНЕТИЧНИХ І ГАЗОДИНАМІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ
КАТАЛІТИЧНИХ ПРОЦЕСІВ ОЧИЩЕННЯ ГАЗІВ**

Розроблено та реалізовано схему стенду вивчення кінетичних та газодинамічних параметрів каталітичних процесів очищення газів, що дає змогу вивчати конверсію твердих, рідких та газоподібних відходів та їхніх сумішей. Розроблено та представлено конструкції реакторів, що дають можливість створювати адіабатичні та ізотермічні умови перебігу процесів конверсії, а також проводити поздовжні і поперечні термометричні дослідження газового потоку та поверхні каталізатора.

Krasnokutsky E.V., Ved` V.E., Ponomarenko A.V., Koschy V.A.

STAND FOR STUDY OF KINETIC AND GAS DYNAMIC PARAMETERS OF THE CATALYTIC GAS PURIFICATION PROCESS

Scheme of stand for studying kinetic and gas dynamic parameters of catalytic gas purification processes, which allows studying conversion of solid, liquid and gaseous wastes and their mixtures was developed and implemented. Designs of reactor that allow to create adiabatic and isothermal conditions of conversion processes, as well as carry out longitudinal and transverse measurement of gas flow temperature and surface of the catalyst were developed and presented