

7. Nykulyshyn, I. Heterogeneous oligomerization catalysts. Properties and efficiency [Text] / I. Nykulyshyn, T. Voronchak, Z. Pikh, A. Rypka // Cent. Eur. J. Chem. – 2012. – Vol. 10 (6). – P. 1830-1841.
8. Voronchak, T. Activated palygorskite and activated bentonite clay as the catalysts of petroleum resins production process [Text] / T. Voronchak, I. Nykulyshyn, Z. Pikh, A. Rypka // Chemistry & Chemical Technology. – 2012. – Vol. 6 (2). – P. 189-198.
9. Zare-Shahabaadi, A. Preparation and rheological characterization of asphalt binders reinforced with layered silicate nanoparticles [Text] / A. Zare-Shahabaadi, A. Shokuhfar, S. Ebrahimi-Nejad // Construction and Building Materials. – 2010. – Vol. 24 (7). – P. 1239-1244.
10. Zoorob, S. E. Investigating the Multiple Stress Creep Recovery bitumen characterization test [Text] / S. E. Zoorob, J. P. Castro-Gomes, L. A. Pereira Oliveira, J. O'Connell // Construction and Building Materials. – 2012. – Vol. 30. – P. 734-745.

Запропонована математична модель розрахунку коефіцієнту масовіддачі гетерогенно-каталітичного процесу деструкції вуглеводнів, яка включає такі входні параметри, як час контакту фаз, поверхнева концентрація каталітично активного компоненту на носії, початкова концентрація вуглеводнів в газовому струмі, що очищується. Експериментально підтверджена адекватність отриманої залежності, що дозволяє використовувати її для інтенсифікації масообмінних процесів в каталітичних нейтралізаторах різного типу та призначення

Ключові слова: масоперенос, масовіддача, каталіз, деструкція вуглеводнів, гетерогенно-каталітичний процес, очистка від газоподібних домішок

Предложена математическая модель расчета коэффициента массоотдачи гетерогенно-каталитического процесса деструкции углеводородов, включающая такие входные параметры, как время контакта фаз, поверхностная концентрация каталитически активного компонента на носителе, начальная концентрация углеводородов в очищаемом газовом потоке. Экспериментально подтверждена адекватность полученной зависимости, что позволяет использовать ее для интенсификации массообменных процессов в каталитических нейтрализаторах различного типа и назначения

Ключевые слова: масоперенос, массоотдача, катализ, деструкция углеводородов, гетерогенно-каталитический процесс, очистка от газообразных примесей

УДК 536.248.2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА МАССОТДАЧИ В ОФОРМЛЕНИИ ГЕТЕРОГЕННО- КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

А. В. Пономаренко
Ассистент*

E-mail: pomomarenko.anna@mail.ru

В. Е. Ведь

Доктор технических наук, профессор

E-mail: ved@kpi.kharkov.ua

*Кафедра “Интегрированные технологии, процессы и аппараты”

Национальный технический университета
“Харьковский политехнический институт”
ул. Фрунзе, 21, г. Харьков, Украина, 61104

1. Введение

В настоящее время в различных отраслях промышленности каталитические методы очистки отходящих газов приобрели достаточно широкое применение, поскольку им присуща определенная универсальность и техническая доступность. Каталитические методы газоочистки позволяют конвертировать многокомпонентные газы с малыми начальными концентрациями вредных примесей, добиваться высоких степеней очистки, вести процесс непрерывно, избегать образования вторичных загрязнителей. Гетерогенно-каталитическое превращение газообразных примесей осуществляют преимущественно в реакторах, рабочие элементы которых представляют собой твердую поверхность с нанесенными каталитически активными центрами.

Процессы, протекающие в реакторах различных конструкций, необходимо интенсифицировать с целью достижения максимальной их энергоэффективности, что определяет актуальность проводимых исследований.

2. Литературный обзор и постановка проблемы

В мировой практике имеется достаточно большое количество работ, посвященных проблеме каталитической очистке газовых выбросов, связанных с решением таких частных задач, как совершенствование конструкций каталитических преобразователей [1–3], изучение их свойств [4, 5], разработка новых типов и составов катализаторов [6, 7], а также носителей каталитически активных центров [8, 9].

Современный подход к описанию гетерогенно-каталитических превращений должен включать в себя исследование как кинетической модели реакции, так и идентификацию массообменных процессов [10–12], которые позволяют, в конечном итоге, произвести расчет принципиальной конструкции реактора.

Перенос вещества в движущихся потоках чрезвычайно сложен. Общая теория массообмена [11] не позволяет получить строгие количественные результаты по отношению к различным стадиям такого процесса.

Целью настоящего исследования является описание стадий переноса массы в потоке, позволяющее определить комплекс параметров, воздействием на которые достигается максимальная энергоэффективность процесса в целом.

Достижение поставленной цели определяет необходимость разработки расчета коэффициента массоотдачи гетерогенно-каталитического процесса конверсии загрязняющих газообразных примесей с привлечением ряда входных параметров, определяющих его протекание.

3. Расчет коэффициента массоотдачи гетерогенно-каталитического процесса конверсии углеводородов

На описанном в работе [13] лабораторном стенде было исследовано протекание термокаталитической деструкции паров бензола на катализаторе системы $\text{Co}_3\text{O}_4/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Эксперименты проведены на катализаторах, приготовленных по технологии пропитки раствором нитрата кобальта насыпного носителя – плавящего корунда фракции 2–3 мм с последующей

сушкой и прокаливанием в муфельной печи при температуре 450 °С. Проведенная термообработка привела к образованию на поверхности корунда активных центров, представляющих собой оксид кобальта, Co_3O_4 , которые были идентифицированы рентгеноструктурным анализом (рис. 1).

Каталитическая активность полученных таким образом экспериментальных образцов определялась интенсивностью и полнотой протекания процесса термической деструкции паров бензола.

Как известно [1–4], в диффузионном потоке в системе «газ – твердое» количество вещества, переносимое на единицу площади за единицу времени, пропорционально абсолютному значению разности концентраций компонента на поверхности и в газовом потоке

$$-\frac{dM}{dt \cdot S_{\text{уд}}} = \beta \cdot (C - C_s), \quad (1)$$

где dM – количество вещества, перешедшего из газового потока и адсорбированного твердой поверхностью, г; dt – время, с; $S_{\text{уд}}$ – удельная поверхность раздела фаз, равная отношению участвующей в реакции поверхности на единицу объема, занимаемого данной поверхностью, $\text{м}^2/\text{м}^3$; β – коэффициент массоотдачи, м/с; C – концентрация реагирующего вещества в газовом потоке, $\text{г}/\text{м}^3$; C_s – его концентрация на поверхности, $\text{г}/\text{м}^3$.

Поскольку каталитическая реакция, протекающая на активных центрах носителя, протекает мгновенно, то величину C_s можно принять равной нулю.

Трансформацией уравнения (1) в линейный вид можно получить выражение для определения величины коэффициента массоотдачи гетерогенно-

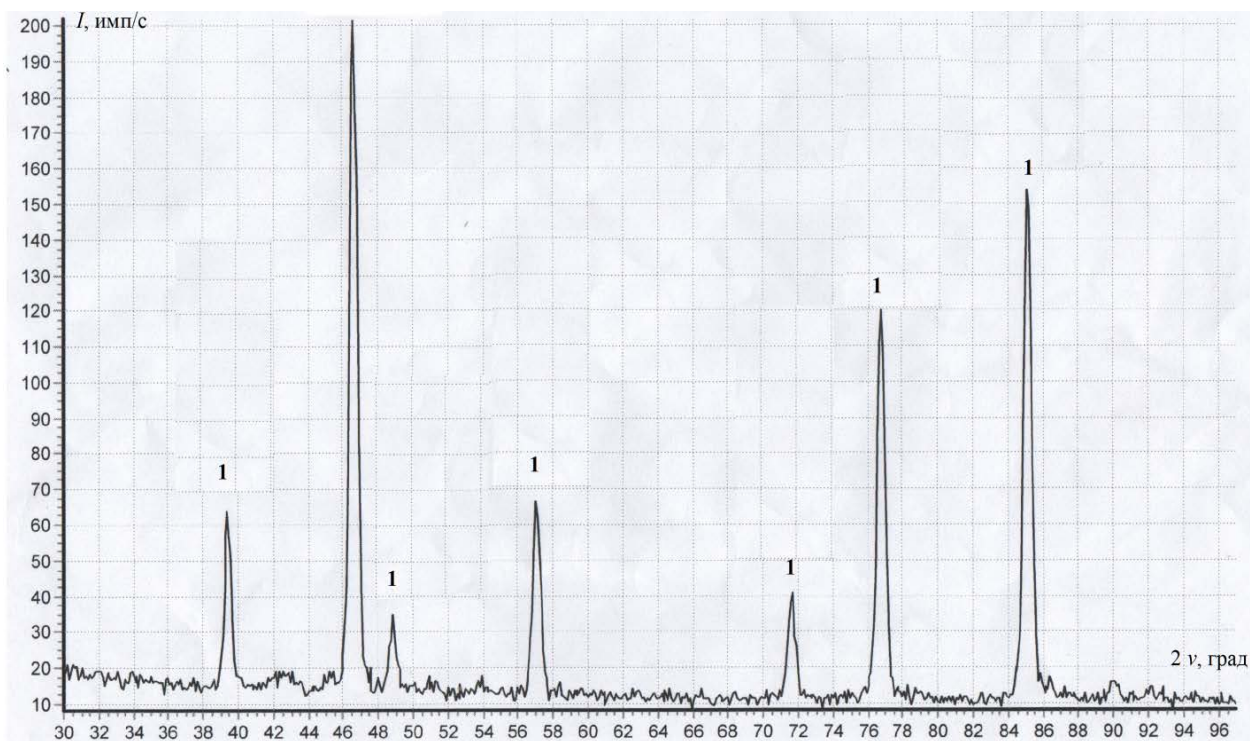


Рис. 1. Дифрактограмма образца катализатора: 1 – пики, принадлежащие Co_3O_4

но-каталитического процесса конверсии углеводородов

$$\beta = \frac{V_p}{t_k \cdot S} \cdot \ln \left(\frac{C_0^{C_6H_6}}{C_k^{C_6H_6}} \right), \tag{2}$$

где V_p – объем реактора с навеской катализатора, m^3 ; S – площадь катализатора, m^2 ; t_k – время контакта газового потока с катализатором, s ; $C_0^{C_6H_6}$ и $C_k^{C_6H_6}$ – концентрации углеводородов в газовом потоке до начала реакции и на выходе из реактора, $г/м^3$, соответственно.

Обработка экспериментальных данных, полученных в процессе проведения лабораторных исследований, позволила получить математические модели зависимостей коэффициента массоотдачи от следующих параметров: времени контакта фаз [14], β_t

$$\beta_t = 5,991 \cdot 10^{-9} \cdot Re^{1,804} \cdot Pr^{12,805} \cdot \frac{D}{d}, \tag{3}$$

где Re – критерий Рейнольдса; Pr – критерий Прандтля; D – коэффициента молекулярной диффузии газа, m^2/c ; d – линейный размер зерен катализатора, m ; поверхностной концентрации оксида кобальта на носителе [15], β_F

$$\beta_F = 4,23 \cdot 10^{-3} \cdot C_k^{0,696}, \tag{4}$$

где C_k – поверхностная концентрация Co_3O_4 на носителе, $г/м^2$; концентрации углеводородов на входе в реактор, $\beta_{C_6H_6}$

$$\beta_{C_6H_6} = A \cdot \ln \left(C_0^{C_6H_6} \right). \tag{5}$$

Для построения обобщенной модели зависимости коэффициента массоотдачи от всех исследованных параметров был создан массив данных, включающий значения всех общих критериев и параметров по всем проведенным экспериментам. В матрицу данных были внесены значения Re , Pr , D , $C_0^{C_6H_6}$, C_k для 54 экспериментов.

Предложена следующая зависимость обобщенного коэффициента массоотдачи, β_Σ :

$$\beta_\Sigma = e^{m_1} \cdot Re^{m_2} \cdot Pr^{m_3} \cdot \frac{D}{d} \cdot \ln(C_0^{C_6H_6}) \cdot C_k^{m_4}, \tag{6}$$

где m_1 , m_2 , m_3 , m_4 – коэффициенты модели, которые находились путем обработки матрицы данных. Их значения составили: $m_1 = -22,494$, $m_2 = 1,684$, $m_3 = 14,524$, $m_4 = 0,586$.

Получены и графически представлены результаты сравнения значений коэффициента массоотдачи по зависимости (6) со значениями коэффициентов массоотдачи, полученным по экспериментальным данным по формуле (3) – рис. 2, формуле (4) – рис. 3 и формуле (5) – рис. 4.

Оценка адекватности полученной модели (6) проводилась путем сравнения расчетного и табличного значения критерия Фишера. Значение $F_{расч}$ составило

2,597, табличное $F_{табл} = 1,578$. Поскольку полученная величина критерия Фишера $F_{расч}$ больше $F_{табл}$ для уровня значимости 0,05, то можно сделать заключение, что предложенная математическая модель адекватно описывает экспериментальные данные.

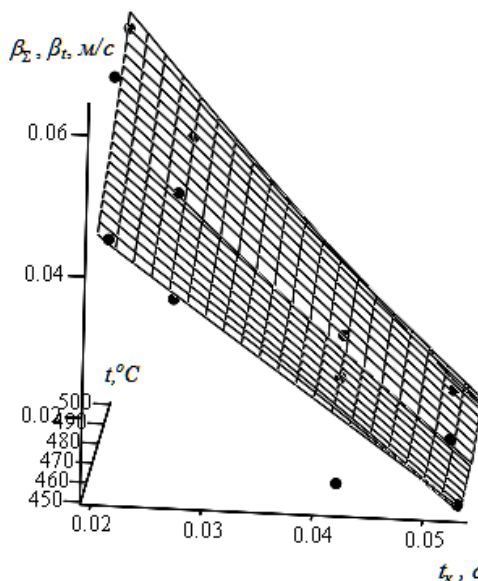


Рис. 2. Температурная зависимость экспериментальных значений коэффициента массоотдачи гетерогенно-каталитического процесса конверсии углеводородов, β_t – точки, и значений коэффициента массоотдачи, рассчитанного по модели (6), β_Σ – поверхность, от времени контакта фаз, s

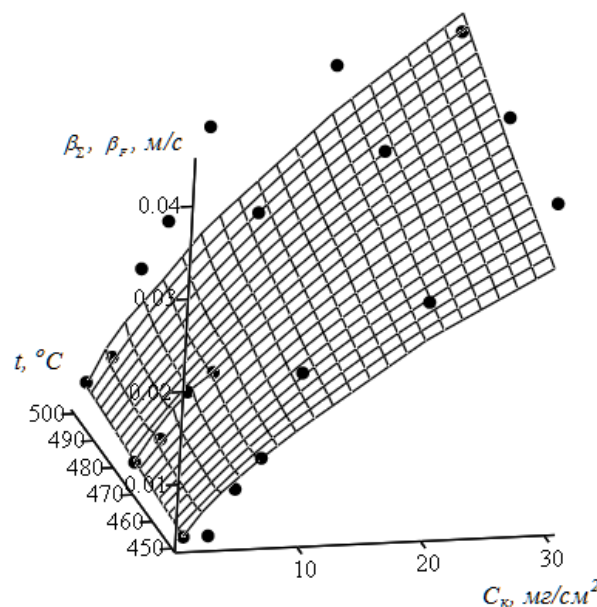


Рис. 3. Температурная зависимость экспериментальных значений коэффициента массоотдачи гетерогенно-каталитического процесса конверсии углеводородов, β_F – точки, и значений коэффициента массоотдачи, рассчитанного по модели (6), β_Σ – поверхность, от величины поверхностной концентрации катализатора Co_3O_4 на носителе, $мг/см^2$

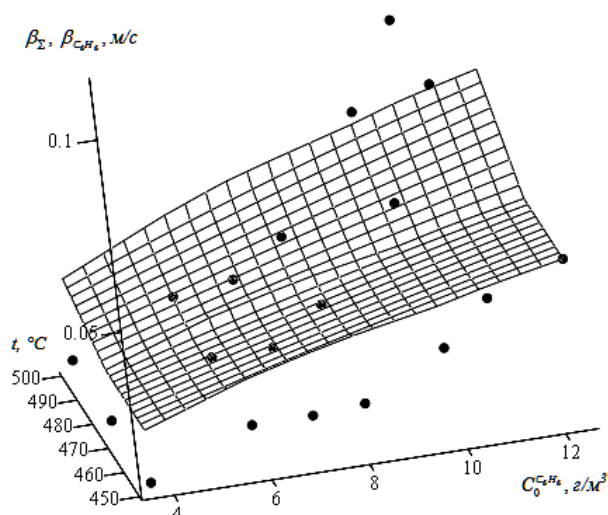


Рис. 4. Температурная зависимость экспериментальных значений коэффициента массоотдачи гетерогенно-каталитического процесса конверсии углеводородов, $\beta_{C_0H_6}$ — точки, и значений коэффициента массоотдачи, рассчитанного по модели (6), β_{Σ} — поверхность, от значения начальной концентрации углеводородов в газовом потоке, г/м^3

5. Выводы

Получена математическая зависимость значения коэффициента массоотдачи гетерогенно-каталитического процесса конверсии углеводородов (6) от таких параметров, как время контакта фаз, поверхностной концентрации каталитически активных элементов на носителе и начальной концентрации углеводородов в газовом потоке. Использование модели при расчете коэффициента массоотдачи позволяет произвести интенсификацию процессов массообмена при протекании гетерогенно-каталитических реакций.

Литература

1. US6732432 B2 USA. Apparatus and method for forming an exhaust emission control device, and the device formed thereby [Text] / Michael R. Foster, Stephen J. Myers. — 2004. — № US 09/997,755.
2. US1996011330 A1 USA. Method and apparatus for heating a catalytic converter to reduce emissions [Text] / Anthony John Appleby. — 1996. — № US 1995/012912.

3. US6467169 B1 USA. Process for producing a honeycomb body using a hard metal sheet and semi-manufactured honeycomb body [Text] / Emitec Gesellschaft Fuer Emissionstechnologie. — 2002. — № US 09/636,630.
4. Robert, J. Farrauto Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology [Text] / J. Robert Farrauto // Industrial Catalysis: A Practical Guide. — 2012. — P. 201–230.
5. Jacob A. Moulijn. Structured Catalysts and Reactors, Second Edition: Boca Raton [Text] / Jacob A. Moulijn // CRC Press. — 2006. — P. 805–812.
6. EP0507590 A1 Japan. Catalyst for purifying exhaust gas. [Text] / Nippon Shokubai. — 1992. — № EP 19920302928.
7. EP0262962 A2 USA. Catalyst for purifying motor vehicle exhaust gases and process for production thereof [Text] / Engelhard Corporation. — 1988. — № EP 19870308687.
8. EP1205240 B1 Japan. Noble metal alloy catalyst for purifying exhaust gases [Text] / Yoshiharu Miyake, Naoto Miyoshi, Shinji Tsuji. — 1998. — № EP 20020003316.
9. EP2051799 A1 USA. Automobile exhaust gas treatment catalyst with resistance to poisoning and method for treating automobile exhaust gas [Text] / Shau-Lin Franklin Chen, Jin Sakakibara, Knut Wassermann. — 2009. — № EP 20070814089.
10. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике [Текст] / Д. А. Франк-Каменецкий. — М.: Наука, 1987. — 502 с.
11. Касаткин, А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии [Текст] / А. Г. Касаткин. — М.: ГХИ, 1961. — 830 с.
12. Зыскин, А. Г. Моделирование кинетики сложных гетерогенных каталитических реакций в условиях диффузионного торможения [Текст] / А. Г. Зыскин, А. К. Аветисов // Кинетика и катализ. — 2007. — Т. 48, №3. — С. 357–364.
13. Краснокутский, Е. В. Стенд для изучения кинетических и газодинамических параметров каталитических процессов очистки газов [Текст] / Е. В. Краснокутский, В. Е. Вель, А. В. Пономаренко, В. А. Кошый // Інтегровані технології та енергозбереження. — 2013. — №2. — С. 82–86.
14. Пономаренко, А. В. Влияние поверхностной концентрации катализатора на интенсификацию процесса массоотдачи в реакции термокаталитической деструкции бензола [Текст] / А. В. Пономаренко, В. Е. Вель // Інтегровані технології промисловості. — 2013. — №3. — С. 45–50.
15. Пономаренко, А. В. Термокаталитическое разложение бензола. Интенсификация процесса массоотдачи [Текст] / А. В. Пономаренко, В. Е. Вель // Хімічна промисловість України. — 2012. — №5 (112). — С.10–14.