

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  $10 \text{ см}^3$  с общей поверхностью контакта фаз  $130 \text{ см}^2$ . Температуру исследований в объеме реактора изменяли с 20 до 450 °C со средней скоростью 0,25 °C/c; 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.

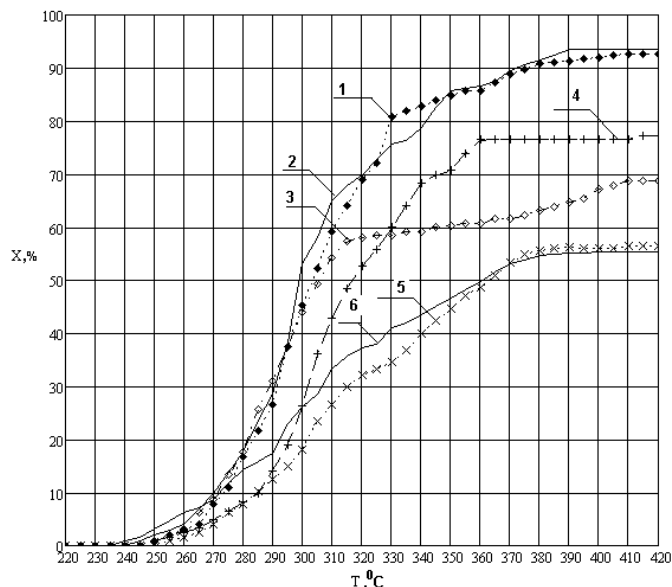


Рисунок 1 – Экспериментальные данные зависимости степени конверсии от температуры при различных скоростях газового потока

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 Аррениуса.

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].

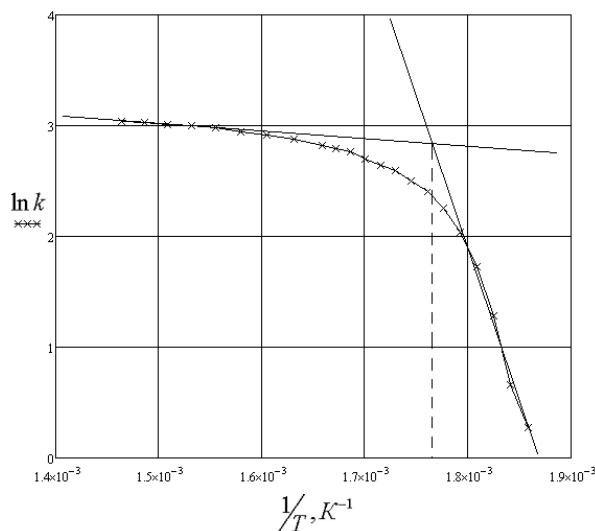


Рисунок 2 – Зависимость логарифма константы скорости от обратной температуры

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.

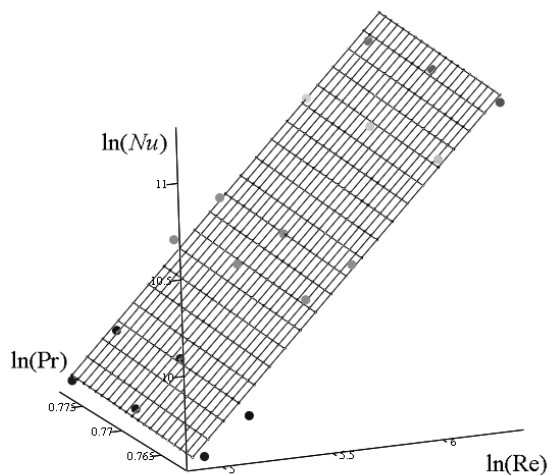


Рисунок 3 – Расчетная (поверхность) и экспериментальные параметры процесса конверсии бензола

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.