

УДК 544.431.2:66.097

ОБОСНОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ БЕНЗОЛА

© 2013 г. Е. В. Краснокутский, В. Е. Ведь

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»

ved@kpi.kharkov.ua

Поступила в редакцию 24.09.2012 г.

Рассмотрен процесс термокаталитической деструкции бензола на каталитическом преобразователе и обоснован последовательный механизм реакции окисления бензола в CO_2 через промежуточное соединение CO .

DOI: 10.7868/S0040357113010041

ВВЕДЕНИЕ

Рост промышленных и транспортных выбросов в окружающую среду определяет актуальность исследований, направленных на создание современных средств очистки газовых выбросов. Важное место здесь принадлежит системам каталитической нейтрализации, способным в несколько раз снизить токсичность выхлопных газов. Так, на Украине выбросы загрязняющих веществ и парниковых газов в атмосферу только от автотранспорта составляют 2.5 млн. тонн, в том числе монооксида углерода 1.8 млн. тонн [1]. В России выбросы CO от автотранспорта составляют 16.3 млн. тонн [2]. Это определяет необходимость разработки эффективных методов очистки, которые должны базироваться на создании оптимальных моделей процессов конверсии вредных газовых выбросов в объеме каталитических преобразователей [3].

Теория химических реакторов [4, 5] предлагает универсальные и потому приближенные методы расчета каталитических преобразователей, основанные на ее фундаментальных закономерностях. Разработка устройств каталитических нейтрализаторов, отвечающих заданным параметрам, требует создания методов расчетов, основанных на достоверных кинетических моделях протекания каталитических реакций [6, 7].

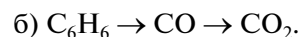
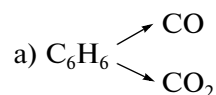
Термокаталитический процесс деструкции бензола в определенной степени позволяет моделировать процессы, протекающие в нейтрализаторах выпускных газов двигателей внутреннего сгорания.

Основываясь на полученных экспериментальных данных кинетики процесса термического окисления бензола на каталитическом преобразователе, которая изучена в интервале температур 250–400°C, была предпринята попытка отнесе-

ния механизма протекания реакции каталитической конверсии бензола к определенному механизму.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Существует два принципиально различающихся кинетических механизма, по которым может протекать реакция каталитической конверсии вредных газов с образованием таких продуктов, как CO и CO_2 , – параллельный (а) и последовательный (б):



Отнесение реакции к одному из указанных механизмов проводилось по результатам экспериментов термокаталитической деструкции бензола в реакторе проточного типа, соответствующего по конструктивным особенностям таковому, приведенному в работе [8].

Рабочий объем реактора заполнялся металлическими насадками в виде неплотно скрученных полосок фольги сплава X20H80, в поверхность которых были импрегнированы каталитически активные соединения. Совокупный объем насадки составлял 10 см^3 с общей номинальной поверхностью контакта фаз 130 см^2 . Температуру в реакторе поднимали от 20 до 450°C со средней скоростью $0.25^\circ\text{C}/\text{с}$; скорость газового потока на входе в реактор варьировали в пределах от 5.5×10^{-5} до $2.2 \times 10^{-4} \text{ м}^3/\text{с}$.

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 Инфракар. Эксперименты проводились при атмосферном давлении в условиях, максимально приближенных к изотермическим.

В общем виде уравнение скорости гетерогенно-каталитического процесса в случае, когда твердый катализатор не обладает структурной пористостью, имеет вид [9]

$$-\frac{dn}{Fd\tau} = \frac{1}{\frac{1}{k} + \frac{1}{\beta}} C_{A,g}, \quad (1)$$

где n – количество вещества компонента А, моль; F – поверхность катализатора, м²; τ – время контакта газа со слоем катализатора, с; k – поверхностная константа скорости реакции, м/с; β – коэффициент массоотдачи, м/с; $C_{A,g}$ – концентрация исходного компонента А в газовой фазе, моль/м³.

Выражение количества вещества n посредством концентрации $C_{A,g}$ позволяет получить уравнение

$$-\frac{dC_{A,g}}{d\tau} = \frac{F}{V} \frac{1}{\frac{1}{k} + \frac{1}{\beta}} C_{A,g}, \quad (2)$$

где V – объем реакционного пространства, м³.

Для случая, когда скорость процесса конверсии лимитируется массоотдачей, уравнение (2) в интегральной форме имеет вид

$$C_{A,g} = C_{0A,g} \exp\left(-\frac{F}{V} \beta \tau\right), \quad (3)$$

где $C_{0A,g}$ – начальная концентрация компонента А в газовой фазе, моль/м³.

Аналогично для случая, когда скорость процесса конверсии лимитируется химическим превращением:

$$C_{A,g} = C_{0A,g} \exp\left(-\frac{F}{V} k \tau\right). \quad (4)$$

Настоящее рассмотрение кинетики процесса конверсии бензола предполагает выражение наблюдаемой константы скорости посредством поверхностной константы скорости химической реакции при постоянстве площади поверхности катализатора и объема реакционного пространства при проведении экспериментов:

$$\kappa_{p,s} = \frac{F}{V} k, \quad (5)$$

где $\kappa_{p,s}$ – наблюдаемое значение константы скорости стадии параллельной либо последовательной реакции, с⁻¹.

Результаты экспериментального определения содержания СО и СО₂ процесса термокаталитической деструкции бензола представлены на рис. 1 и 2.

Полученные экспериментальные данные в первом случае были обработаны в предположе-

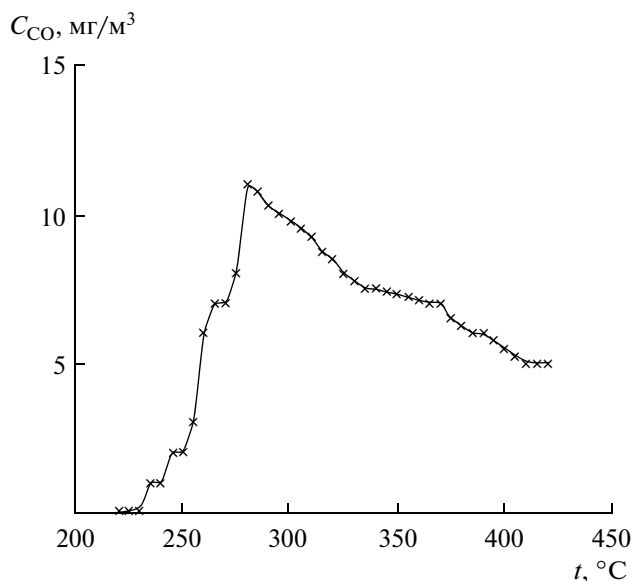


Рис. 1. Зависимость содержания СО от температуры.

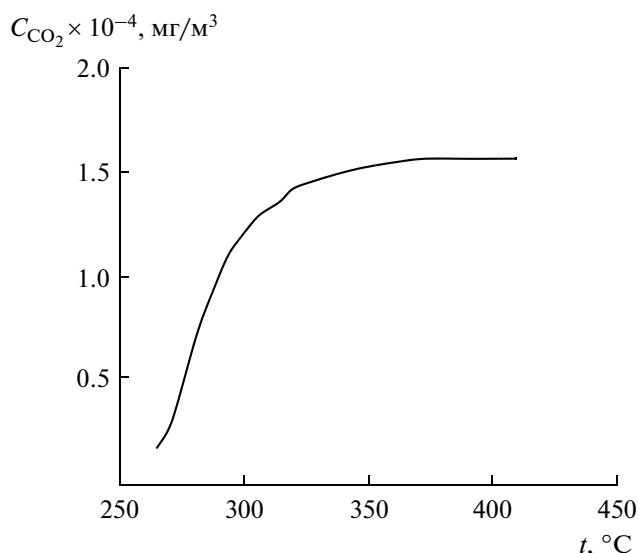


Рис. 2. Зависимость содержания СО₂ от температуры.

нии о параллельном механизме протекания процесса каталитической конверсии бензола. В этом случае общая степень конверсии бензола определяется как сумма степеней конверсий по компонентам:

$$X_{C_6H_6} = X_{CO} + X_{CO_2}, \quad (6)$$

где $X_{C_6H_6}$ – общая степень конверсии бензола; X_{CO} – степень конверсии бензола в СО; X_{CO_2} – степень конверсии бензола в СО₂.

Дифференциальная селективность образования целевого продукта СО₂ конверсии бензола по ее определению записывается как

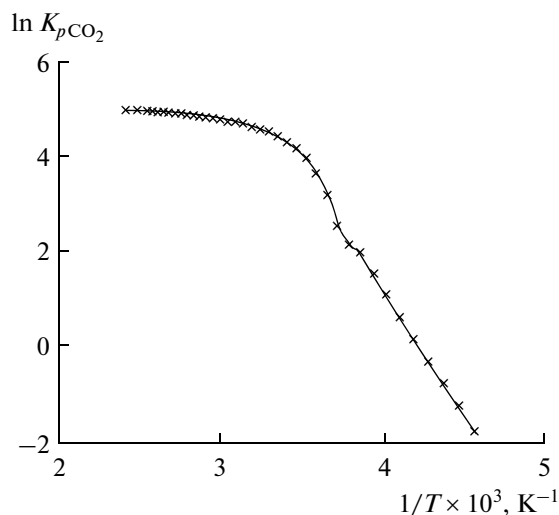


Рис. 3. Зависимость логарифма константы скорости реакции от обратной температуры стадии конверсии бензола в CO_2 .

$$S = \frac{W_e}{W_b}, \quad (7)$$

где W_e и W_b – скорости образования продуктов реакции и расходования исходных веществ, соответственно.

В предположении о параллельном механизме реакции конверсии бензола из уравнения (7) определяется дифференциальная селективность:

$$S_p = \frac{1}{1 + \frac{\kappa_{p\text{CO}}}{\kappa_{p\text{CO}_2}}}, \quad (8)$$

где S_p – дифференциальная селективность; W_e – скорость образования CO_2 , моль/(м³ с); W_b – скорость расходования исходного вещества C_6H_6 , моль/(м³ с); $\kappa_{p\text{CO}_2}$ – константа скорости образования CO_2 , с⁻¹; $\kappa_{p\text{CO}}$ – константа скорости образования CO , с⁻¹.

Тогда зависимость константы скорости конверсии бензола в CO_2 ($\kappa_{p\text{CO}_2}$, с⁻¹) в предположении о параллельном механизме протекания реакции выражается следующим образом:

$$C_{p\text{CO}_2} = \frac{\kappa_{p\text{CO}_2} C_{0\text{C}_6\text{H}_6}}{\kappa_{p\text{CO}_2} + \kappa_{p\text{CO}}} \left(1 - e^{-(\kappa_{p\text{CO}_2} + \kappa_{p\text{CO}})\tau}\right). \quad (9)$$

Подстановка уравнения (8) в (9) приводит к выражению

$$C_{p\text{CO}_2} = S_p C_{0\text{C}_6\text{H}_6} \left(1 - e^{-(\kappa_{p\text{CO}_2} + \kappa_{p\text{CO}})\tau}\right). \quad (10)$$

Константа скорости образования CO определяется из уравнения (8):

$$\kappa_{p\text{CO}} = \frac{\kappa_{p\text{CO}_2}}{S_{\text{пл}}} - \kappa_{p\text{CO}_2}. \quad (11)$$

Подстановка выражения (11) в (10) позволяет получить уравнение, определяющее значение константы скорости образования CO_2 в предположении о параллельном механизме протекания конверсии бензола:

$$\ln \kappa_{p\text{CO}_2} = \frac{\ln \left(1 - \frac{C_{\text{CO}_2}}{C_{0\text{C}_6\text{H}_6} S_p}\right) S_p}{\tau}, \quad (12)$$

где C_{CO_2} – текущая концентрация CO_2 , моль/м³; $C_{0\text{C}_6\text{H}_6}$ – начальная концентрация бензола, моль/м³; τ – время контакта газовой фазы со слоем катализатора, с.

Обработка экспериментальных данных по уравнению (12) представлена на рис. 3 как зависимость натурального логарифма $\kappa_{p\text{CO}_2}$ от обратной температуры $1/T$. Как следует из рис. 3, имеют место две области протекания процесса конверсии – кинетическая, наблюдаемая при начальных температурах процесса, переходящая по мере повышения температуры в диффузионную [10, 11]. Приведенные значения параметров процесса относятся исключительно к кинетической области. В диффузионной области применение кинетических закономерностей к исследованию реакций теряет смысл. По данным рис. 3 определяется энергия активации процесса стадии конверсии бензола в CO_2 $E_{p\text{CO}_2} = 4.49 \times 10^4$ Дж/моль и аррениусовский предэкспоненциальный множитель $\kappa_{p0\text{CO}_2} = 6.963 \times 10^9$ с⁻¹.

По значениям текущих концентраций CO_2 и CO , а также по найденным значениям $\kappa_{p\text{CO}_2}$ находятся температурные зависимости константы скорости конверсии бензола в CO ($\kappa_{p\text{CO}}$, с⁻¹):

$$\kappa_{p\text{CO}} = \frac{\kappa_{p\text{CO}_2} C_{\text{CO}}}{C_{\text{CO}_2}}. \quad (13)$$

Обработка полученных данных $\kappa_{p\text{CO}}$ в координатах $\ln \kappa_{p\text{CO}} = f(1/T)$, представлена рис. 4. Применение метода наименьших квадратов к набору полученных данных (рис. 4) позволило получить значения энергии активации $E_{p\text{CO}} = 7.116 \times 10^3$ Дж/моль стадии конверсии бензола в CO и аррениусовский предэкспоненциальный множитель $\kappa_{p0\text{CO}} = 4.969 \times 10^4$ с⁻¹.

Полученные данные позволили получить аналитические выражения для расчетных констант скоростей образования CO_2 и CO в случае протекания параллельной реакции:

$$\kappa_{p\text{CO}} = 4.969 \times 10^4 e^{\frac{-7.116 \times 10^3}{8.314T}}, \quad (14)$$

$$\kappa_{p\text{CO}_2} = 6.963 \times 10^9 e^{\frac{-4.49 \times 10^4}{8.314T}}. \quad (15)$$

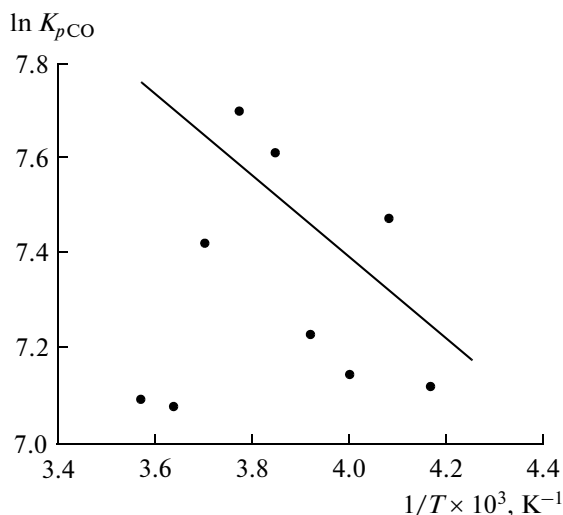


Рис. 4. Набор данных, определяющий связь логарифма константы скорости реакции от обратной температуры стадии конверсии бензола в СО. Точки – расчетные значения, прямая – линейная аппроксимация набора расчетных значений методом наименьших квадратов.

Полученные значения констант скоростей образования CO_2 и CO подставляли в известные зависимости [12], определяющие содержание конечных продуктов параллельной реакции:

$$C_{p\text{CO}_2} = \frac{C_{0\text{C}_6\text{H}_6} K_{p\text{CO}_2}}{K_{p\text{CO}_2} + K_{p\text{CO}}} \left[1 - e^{-(K_{p\text{CO}_2} + K_{p\text{CO}})\tau} \right], \quad (16)$$

$$C_{p\text{CO}} = \frac{C_{0\text{C}_6\text{H}_6} K_{p\text{CO}}}{K_{p\text{CO}_2} + K_{p\text{CO}}} \left[1 - e^{-(K_{p\text{CO}_2} + K_{p\text{CO}})\tau} \right], \quad (17)$$

где $C_{p\text{CO}_2}$ – концентрация CO_2 в зависимости от температуры, моль/ м^3 ; $C_{p\text{CO}}$ – концентрация CO в зависимости от температуры, моль/ м^3 .

Рассчитанные значения концентраций CO_2 и CO по уравнениям (16) и (17) в представлении процесса конверсии бензола как протекание параллельной реакции приведены на рис. 5.

Данные, приведенные на рис. 5, показывают существенное расхождение расчетных и экспериментальных зависимостей CO и CO_2 в представлении протекания процесса термокаталитической конверсии бензола по механизму параллельной реакции. Следовательно, предположение об осуществлении этого механизма не является верным.

Обработка полученных экспериментальных данных в предположении о последовательном механизме протекания процесса каталитической конверсии бензола, если промежуточным продуктом считать CO , а конечным является CO_2 , показала следующее.

Экспериментальные данные зависимости степени конверсии бензола от температуры представляли в соответствии с уравнением закона действующих масс в предположении протекания реакции первого порядка окисления бензола кислородом воздуха на поверхности каталитического преобразователя:

$$-\frac{dC_{\text{C}_6\text{H}_6}}{d\tau} = \kappa_s C_{\text{C}_6\text{H}_6}, \quad (18)$$

где κ_s – константа скорости окисления бензола, с^{-1} .

Из выражения (13) можно определить концентрацию бензола:

$$C_{\text{C}_6\text{H}_6} = C_{0\text{C}_6\text{H}_6} e^{-\kappa_s \tau}. \quad (19)$$

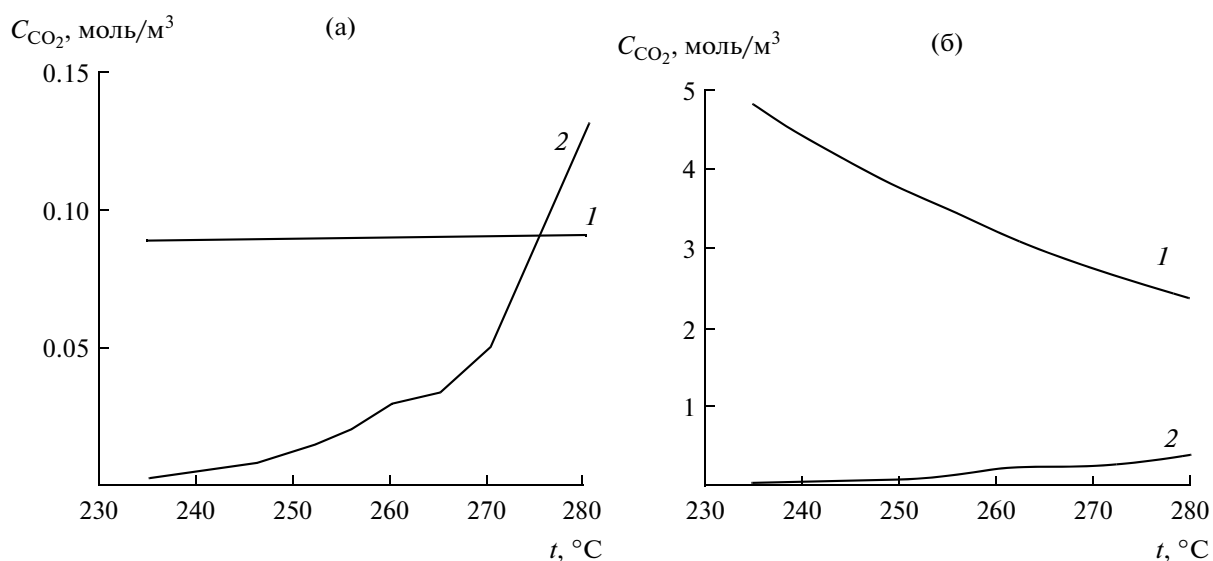


Рис. 5. Расчетная (1) и экспериментальная (2) зависимости концентрации CO_2 (а) и CO (б) от температуры.

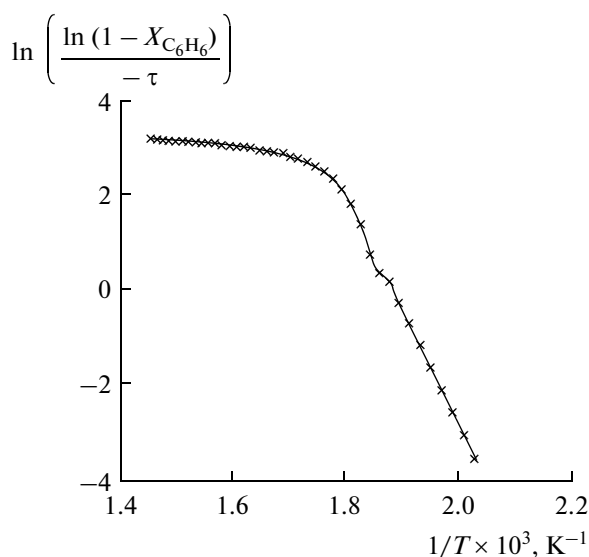


Рис. 6. Зависимость логарифма константы скорости стадии образования СО от обратной температуры.

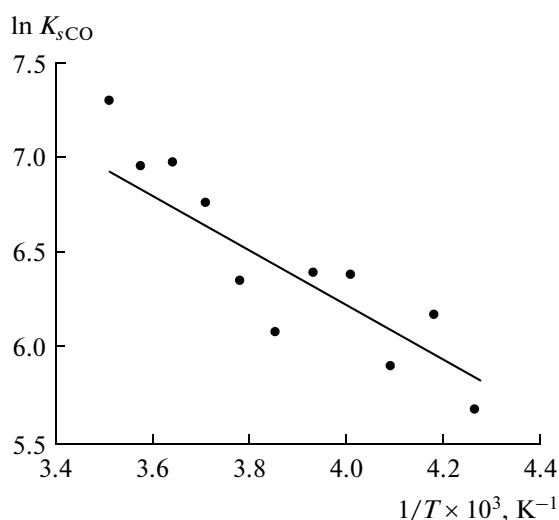


Рис. 7. Зависимость логарифма константы скорости стадии образования CO_2 от обратной температуры. Точки – расчетные значения, прямая – линейная аппроксимация набора расчетных значений методом наименьших квадратов.

Подстановка уравнения (19) в выражение (6) позволяет получить степень конверсии бензола:

$$X_{\text{C}_6\text{H}_6} = 1 - e^{-\kappa_s \tau}, \quad (20)$$

которая после подстановки в нее значения константы скорости реакции, определяемой уравнением Аррениуса, позволяет определить

$$X_{\text{C}_6\text{H}_6} = 1 - \exp\left(-\tau \kappa_{s0} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\right), \quad (21)$$

где κ_{s0} – аррениусовский предэкспоненциальный множитель; E – энергия активации химиче-

ской реакции, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(К моль); T – температура в зоне реакции, К.

Выражение (21) можно представить в виде

$$\ln\left(\frac{\ln(1 - X_{\text{C}_6\text{H}_6})}{-\tau}\right) = \ln \kappa_{s0} - \frac{E}{RT}, \quad (22)$$

который представляет собой уравнение Аррениуса, записанное в логарифмических координатах.

Для последовательной реакции расчетную зависимость логарифма константы скорости процесса конверсии бензола $\ln\left(\frac{\ln(1 - X_{\text{C}_6\text{H}_6})}{-\tau}\right)$ от обратной температуры $1/T$ для кинетической области можно получить подстановкой экспериментальных данных в уравнение (17) (рис. 6), посредством которого определяются в численном виде методом наименьших квадратов значения энергии активации стадии образования СО $E_{s\text{CO}} = 1.998 \times 10^5$ Дж/моль и аррениусовский предэкспоненциальный множитель $\kappa_{s0\text{CO}} = 4.303 \times 10^{19} \text{ c}^{-1}$.

Дифференциальная селективность для случая последовательной реакции может быть представлена следующим образом:

$$S_s = 1 - \frac{\kappa_{s\text{CO}_2} C_{\text{CO}}}{\kappa_{s\text{CO}} C_{\text{C}_6\text{H}_6}}. \quad (23)$$

По известным значениям S_s , $\kappa_{s0\text{CO}}$, $E_{s\text{CO}}$, а также по экспериментальным данным, определяющим содержание СО и C_6H_6 , находится значение константы скорости стадии окисления СО в CO_2 ($\kappa_{s\text{CO}_2}$, c^{-1}):

$$\kappa_{s\text{CO}_2} = \kappa_{s\text{CO}} (1 - S_s) \frac{C_{\text{C}_6\text{H}_6}}{C_{\text{CO}}}. \quad (24)$$

Результаты вычислений по уравнению (24) представлены на рис. 7 в координатах $\ln \kappa_{s\text{CO}_2} = f(1/T)$. Энергия активации реакции окисления СО в CO_2 и аррениусовский предэкспоненциальный множитель этой реакции вычисляются методом наименьших квадратов после процедуры линеаризации экспериментальных данных рис. 7: $E_{s\text{CO}_2} = 1.017 \times 10^4$ Дж/моль и $\kappa_{s0\text{CO}_2} = 4.025 \times 10^4$, c^{-1} соответственно.

Подстановкой полученных значений $\kappa_{s0\text{CO}_2}$, $E_{s\text{CO}_2}$, $\kappa_{s0\text{CO}}$, $E_{s\text{CO}}$ в выражение (25) определяется концентрация промежуточного продукта C_{CO} , а в уравнении (26) – концентрация конечного продукта C_{CO_2} . Расчетные значения концентраций CO_2 и СО, выполненные по уравнениям (25) и (26) [12] в представлении процесса конверсии бензола как протекание последовательной реакции, приведены на рис. 8 и 9:

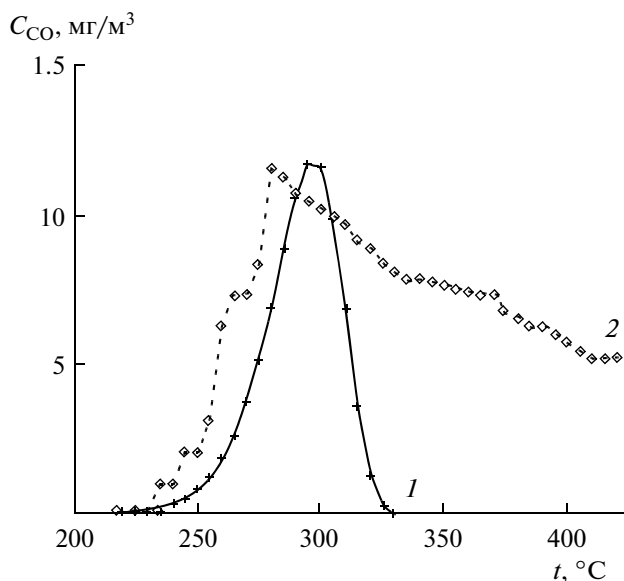


Рис. 8. Расчетная (1) и экспериментальная (2) зависимости содержания CO от температуры.

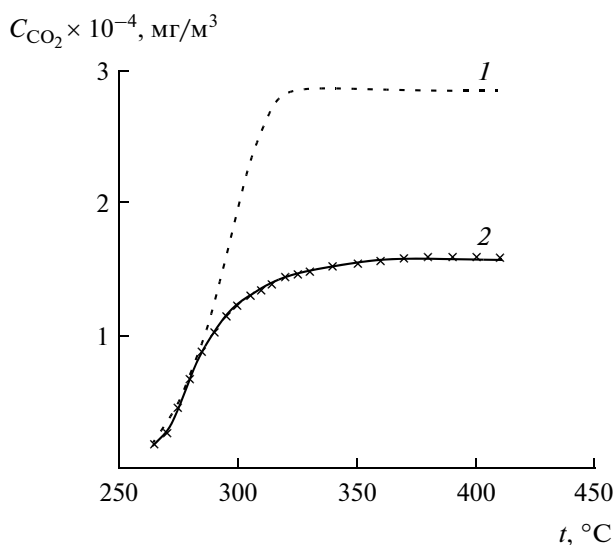


Рис. 9. Расчетная (1) и экспериментальная (2) зависимости содержания CO₂ от температуры.

$$C_{sCO} = \frac{\kappa_{sCO} C_{0C_6H_6}}{\kappa_{sCO_2} - \kappa_{sCO}} \left[e^{(-\tau \kappa_{sCO})} - e^{(-\tau \kappa_{sCO_2})} \right], \quad (25)$$

где $\kappa_{sCO} = 4.303 \times 10^{19} e^{\frac{-1.998 \times 10^5}{RT}}$, $\kappa_{sCO_2} = 4.025 \times 10^4 e^{\frac{-1.017 \times 10^4}{RT}}$;

$$C_{sCO_2} = C_{0C_6H_6} \times \left[1 + \frac{\kappa_{sCO_2}}{\kappa_{sCO} - \kappa_{sCO_2}} e^{(-\tau \kappa_{sCO})} - \frac{\kappa_{sCO}}{\kappa_{sCO_2} - \kappa_{sCO}} e^{(-\tau \kappa_{sCO_2})} \right] \quad (26)$$

Приведенные на рис. 8 и 9 результаты показывают, что экспериментальные данные термодеструкции бензола соответствуют протеканию последовательной реакции в пределах кинетической области.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного кинетического анализа экспериментальных данных кинетики процесса термического окисления бензола на каталитическом преобразователе, изученной в интервале температур 250–400°C, показано, что процесс протекает в кинетической области при низких температурах и в диффузионной – при высоких. Кинетическая область процесса термического окисления бензола адекватно описывается уравнениями мономолекулярной реакции первого порядка, а механизм реакции представляет собой последовательный процесс окисления бензола в CO₂ через промежуточное соединение CO.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

- C – концентрация компонента в газовой фазе, моль/м³;
- E – энергия активации химической реакции, Дж/моль;
- F – поверхность катализатора, м²;
- k – поверхностная константа скорости реакции, м/с;
- n – количество вещества компонента, моль;
- R – универсальная газовая постоянная, Дж/(К моль);
- S – дифференциальная селективность;
- t – температура в зоне реакции, °C;
- T – температура в зоне реакции, К;
- V – объем реакционного пространства, м³;
- W – скорость образования или расходования компонента, моль/с;
- X – степень конверсии;
- β – коэффициент массоотдачи, м/с;
- κ – наблюдаемое значение константы скорости реакции, с⁻¹;
- κ_0 – аррениусовский предэкспоненциальный множитель;
- τ – время контакта газа со слоем катализатора, с.

ИНДЕКСЫ

- 0 – начальное значение;

A – компонент А;
b – исходное вещество;
 C_6H_6 – бензол;
 CO – монооксид углерода;
 CO_2 – диоксид углерода;
e – конечное вещество;
g – газовая фаза;
p – параллельная реакция;
s – последовательная реакция.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Национальный доклад о состоянии окружающей среды в Украине в 2010 году. Киев: Центр экологического образования и информации, 2011.
2. Государственный доклад “О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2010 году”. М., 2011.
3. Товажнянский Л.Л., Ведь В.Е., Коций В.А., Ровенский А.И., Мешалкин В.П., Краснокутский Е.В. Эффективность функционирования очистной системы мобильного комплекса термokatалитического обезвреживания отходов // Теорет. основы хим. технологии. 2011. Т. 45. № 6. С. 648.
4. Иоффе И.И., Письмен Л.М. Инженерная химия гетерогенного катализа. Л.: Химия, 1972.
5. Бесков В.С., Флокк В. Моделирование каталитических процессов и реакторов. М.: Химия, 1991.
6. Makhlin V.A. Development and analysis of heterogeneous catalytic processes and reactors // Theor. Found. Chem. Eng. 2009. V. 43. № 3. P. 261.
7. Товажнянский Л.Л., Толчинский Ю.А., Ведь Е.В., Мешалкин В.П. Трехуровневая модель поверхностной каталитической реакции на платиновом катализаторе // Теорет. основы хим. технологии. 2011. Т. 45. № 5. С. 498.
8. Golovanchikov A.B., Dul'kina N.A., Efremov M.Yu. Modeling of nonisothermal tubular reactors using response functions // Theor. Found. Chem. Eng. 2011. V. 45. № 4. P. 386.
9. Кутенов А.М., Бондарева Т.И., Беренгартен М.Г. Общая химическая технология. М.: Высшая школа, 1990.
10. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. М.: Высшая школа, 2001.
11. Davis M.E., Davis R.J. Fundamentals of Chemical Reaction Engineering. New York: McGraw-Hill, 2003.
12. Levenspiel O. Chemical Reaction Engineering. New York: John Wiley & Sons, 1999.