

**ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ КАТАЛИЗАТОРА НА
ИНТЕНСИФИКАЦИЮ ПРОЦЕССА МАССООТДАЧИ В РЕАКЦИИ
ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ БЕНЗОЛА**

Современный подход к разработке инженерного оформления гетерогенно-каталитических процессов основывается на разработке кинетической модели реакции и включает в себя определение влияния гидродинамических условий на проведение реакции. Аналитическое описание переноса вещества в объеме реакторного пространства позволяет решить задачу интенсификации процесса массообмена.

Общая теория массопереноса [2] не позволяет получить строгие количественные результаты по отношению к различным стадиям данного процесса. Это определяет необходимость детализации описания и разработки моделей каждой стадии массообменного процесса.

В данной работе рассмотрено влияние поверхностной концентрации каталитически активных центров на носителе на процесс массоотдачи в реакции термокаталитической деструкции бензола.

В диффузионном потоке в системе «газ – твердое» наблюдаемая скорость реакции определяется скоростью переноса реагирующих веществ к поверхности катализатора [1-4]:

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

где dM – количество вещества, перешедшего из газового потока и адсорбированного твердой поверхностью, мг; dt – время, с; $S_{y\phi}$ – 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 вещества в газовом потоке, $\text{мг}/\text{м}^3$; C_s – концентрация вещества на поверхности, $\text{мг}/\text{м}^3$.

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

Приведя уравнение (1) к линейному виду, можно получить выражение для определения величины коэффициента массоотдачи:

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

где V_p – объем реактора с навеской катализатора, м^3 ; S – площадь катализатора, м^2 ; t_k – время контакта газового потока с катализатором, с; C_0 и C_k – концентрации вещества в газовом потоке до начала реакции и на выходе из реактора ($\text{мг}/\text{м}^3$), соответственно.

Анализ выражения (2) показывает, что коэффициент массоотдачи непосредственно не зависит от концентрации катализатора на поверхности носителя. Однако в действительности количество активных центров на поверхности носителя определяет концентрацию вещества на выходе из реактора – C_k , входящую в уравнение (2).

Исходя из этого, нами предложен термин «поверхностных концентраций», определяющий отношение массового количества активных центров к единице поверхности носителя.

В качестве непористого носителя катализатора был выбран плавленный корунд – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ фракции 3-4 мм. Изучение формы зерен корунда под микроскопом дало основание рассматривать их как сферы. В таком случае совокупная поверхность корунда (м), используемого в качестве носителя активных центров катализатора, выбранной фракции определяется выражением [4]:

$$S = n \cdot \pi \cdot d^2,$$

где n – количество зерен в навеске корунда, которая занимает объем реактора равный 10 см^3 ; d – средний диаметр зерна корунда (м) выбранной фракции, рассчитываемый по уравнению:

$$d = \sqrt[3]{\frac{6 \cdot V_0}{\pi}},$$

где V_0 – средний объем зерна корунда (м^3) выбранной фракции, который находился из выражения:

$$V_0 = \frac{M_k}{n \cdot \rho},$$

где M_k – масса навески корунда, которая занимает объем реактора, равный 10 см^3 (г); ρ – плотность корунда (г/см^3).

В результате таких расчетов площадь поверхности навески корунда, занимающая 10 см^3 объема реактора, составила $96,236 \text{ см}^2$.

Эксперименты были проведены на катализаторах, приготовленных по технологии пропитки носителя раствором нитрата кобальта с последующей сушкой и прокаливанием в муфельной печи при температуре 650°C . Рентгеноструктурным анализом было определено, что в результате термообработки на поверхности корунда сформировались активные центры, представляющие собой оксид кобальта Co_3O_4 .

Каталитическая активность полученных экспериментальных образцов с различными значениями поверхностной концентрации Co_3O_4 определялась в процессе термической деструкции паров бензола при постоянных гидродинамических условиях.

Эксперименты проводились в реакторе вытеснения – в кварцевой трубке внутренним диаметром $0,01 \text{ м}$. Навеска носителя с катализатором занимала длину трубки равную $0,1 \text{ м}$. Объем реакционного пространства составлял $7,9 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$. В реактор подавалась газовая смесь, состоящая из бензола (объемная скорость подачи $2,2 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{с}$) и воздуха (объемная скорость подачи $10,8 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{с}$).

Время контакта газового потока, содержащего бензол, с катализатором (с) определялось из выражения:

$$t_k = \frac{V_p - V_k}{(Q_a + Q_b) \cdot \frac{T}{293}},$$

где V_p – объем реактора с навеской катализатора, м^3 ; V_k – общий объем зёрен корунда, м^3 ; Q_a – объёмная скорость подачи воздуха в реактор, $\text{м}^3/\text{с}$; Q_b – объёмная скорость подачи бензола в реактор, $\text{м}^3/\text{с}$; T – температура, наблюдаемая в зоне реакции, К.

Концентрацию бензола в газовом потоке до начала реакции каталитического окисления рассчитывали по формуле:

$$C_0 = \frac{M_0 - M_k}{(Q_a + Q_b) \cdot t}, \quad (3)$$

где M_0 – масса бензола перед началом проведения эксперимента, г; M_k – масса бензола после проведения эксперимента, г; t – время проведения эксперимента, с.

Концентрацию бензола на выходе из реактора определяли на основе уравнения:

$$C_k = C_0 \cdot \left(1 - \frac{x}{100}\right), \quad (4)$$

где x – степень каталитической конверсии бензола, %.

Значения концентраций бензола на входе (3) и на выходе (4) из реактора сведены в таблицу 1.

Таблица 1. Значения концентраций бензола на входе и на выходе из реактора, полученные при проведении экспериментов термокаталитической деструкции бензола.

Поверхностная концентрация Co_3O_4 на корунде (мг/см^2)	Концентрация бензола в газовой смеси в начале реакции, г/м^3	Степень каталитической конверсии бензола (%) при температурах:			Концентрация бензола в газовой смеси (г/м^3) на выходе из реактора при температурах:		
		450°C	475°C	500°C	450°C	475°C	500°C
1	7,21	9,93	11,29	13,7	6,494	6,396	6,222
3	7,025	9,93	16,55	19	6,327	5,862	5,69
5	6,615	21,09	27,24	35,15	5,22	4,813	4,29
7	6,334	27,54	30,29	43	4,59	4,415	3,61
10	7,375	43,36	55,18	55	4,177	3,305	3,319
20	7,922	52,84	61,65	62	3,736	3,038	3,01
30	8,168	64	64	64	2,94	2,94	2,94

Исходя из полученных экспериментальных данных по уравнению (2) были рассчитаны значения коэффициентов массоотдачи. Зависимости коэффициента массоотдачи от различных значений поверхностной концентрации Co_3O_4 на корунде представлены на рис. 1.

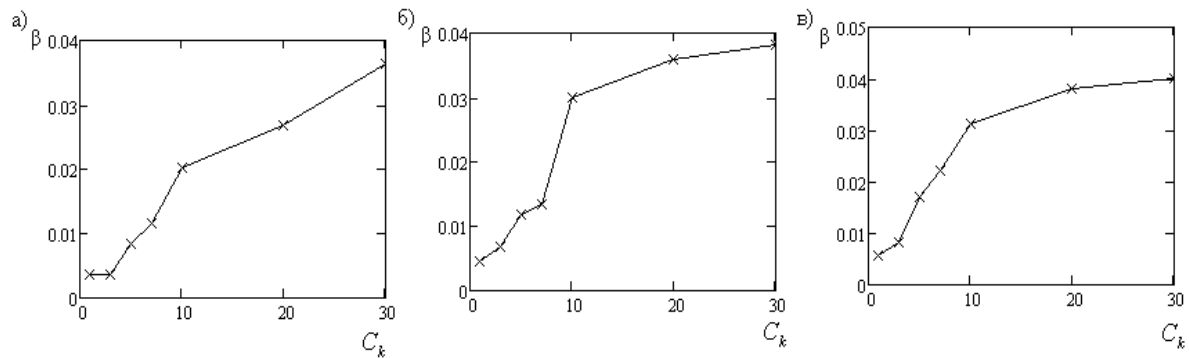


Рис. 1. Зависимости коэффициента массоотдачи β (м/с) от величины поверхностной концентрации оксида кобальта C_k (мг/см²) на корунде для температур проведения эксперимента: а) 450°C; б) 475°C; в) 500°C.

Механизм осаждения бензола на поверхности каталитически активных центров носителя можно рассматривать как адсорбционный процесс [2, 6, 7], поэтому аналитическое описание влияния поверхностной концентрации каталитически активных элементов на коэффициент массоотдачи можно получить исходя из моделей адсорбции Ленгмюра и Фрейндлиха.

Для получения аналитического описания по модели Ленгмюра было принято два граничных условия процесса. Первое – малые концентрации нанесённого каталитически активного элемента на носитель. При последовательном нанесении на поверхность носителя одинаковых количеств каталитически активных центров эффективность катализатора увеличится линейно. Линейность процесса предполагает отсутствие взаимодействия между адсорбированными активными центрами. Указанная линейная зависимость также предполагает аналогичную зависимость и для коэффициента массоотдачи от количества активных центров на поверхности носителя:

$$\beta_{L1} = A \cdot C_k,$$

где β_{L1} – коэффициент массоотдачи при первом граничном условии; A – коэффициент, C_k – концентрация каталитически активного элемента.

Второе граничное условие определяет монослойное и равномерное распределение каталитически активных центров по поверхности носителя до полного ее заполнения так, что последующее нанесение каталитически активных центров на поверхность не приводит к росту каталитической активности. В этом случае количество активных центров, участвующих в актах химических превращений, остается постоянным, что предопределяет достижение коэффициентом массоотдачи своего максимального значения:

$$\beta_{L2} = \beta_{L\infty},$$

где β_{L2} – коэффициент массоотдачи при втором граничном условии; $\beta_{L\infty}$ – максимальное значение коэффициента массоотдачи.

Исходя из вышесказанного, обобщённая зависимость коэффициента массоотдачи по теории Ленгмюра β_L от поверхностной концентрации каталитически активного элемента – C_k будет иметь вид:

$$\frac{1}{\beta_L} = \frac{1}{\beta_{L\infty}} + \frac{1}{A \cdot C_k},$$

откуда величину β_L можно выразить как:

$$\beta_L = \frac{\beta_{L\infty} \cdot A \cdot C_k}{\beta_{L\infty} + A \cdot C_k}. \quad (5)$$

Основываясь на модели адсорбции Френдлиха зависимость коэффициента массоотдачи от поверхностной концентрации каталитически активного элемента можно представить выражением:

$$\beta_F = k \cdot C_k^{\frac{1}{n}}, \quad (6)$$

где k и $1/n$ – коэффициенты уравнения Фрейндлиха, которые рассчитывались исходя из экспериментальных изотерм адсорбции. Их значения для температуры проведения эксперимента 450°C составили: $k=2,8 \cdot 10^{-3}$, $1/n=0,756$; для температуры 475°C: $k=4,13 \cdot 10^{-3}$, $1/n=0,708$; для температуры 500°C: $k=5,85 \cdot 10^{-3}$, $1/n=0,635$.

На рис. 2 представлено сравнение расчетных значений коэффициентов массоотдачи по уравнениям адсорбции (5) и (6) с экспериментальными значениями β , полученными по выражению (2). Как видно на рис. 3(а), для описания зависимости процесса **массотдачи** от поверхностной концентрации оксида кобальта на корунде в реакции термокаталитической конверсии бензола наиболее эффективно использование модели Фрейндлиха.

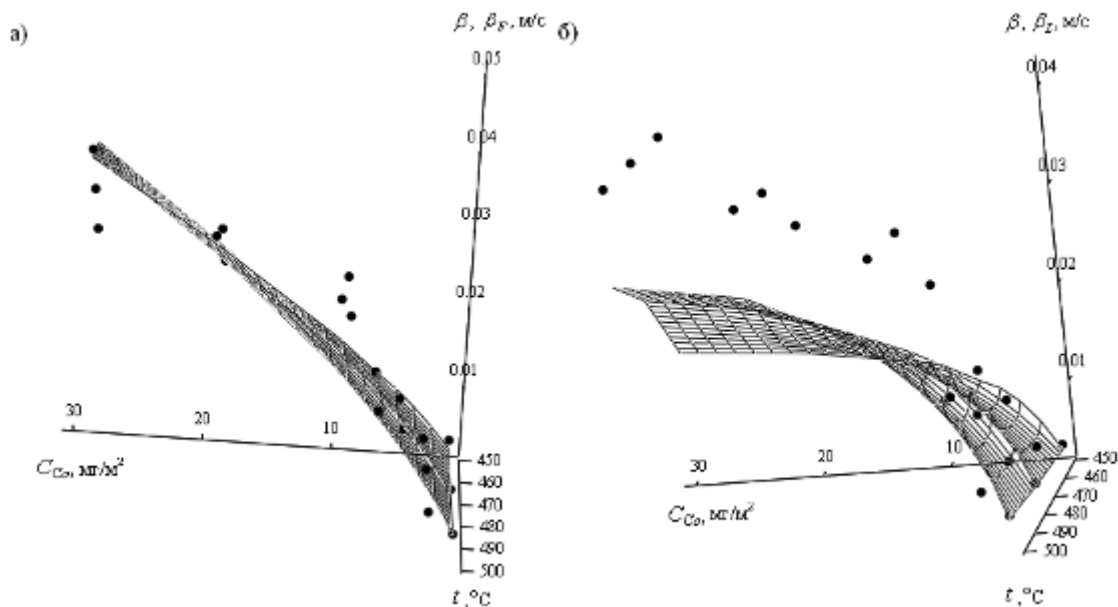


Рис. 2. Сравнение значений β , полученных по экспериментальным данным (точки) со значениями β_F и β_L , полученными при использовании уравнения Френдлиха (а) и уравнения Ленгмюра (б).

Полученные результаты исследований свидетельствуют о достаточном соответствии расчётных и экспериментальных данных по уравнению (6) (рис. 2, а), что дает основание сделать заключение о возможности использования приведенной методики в инженерном оформлении гетерогенно-каталитических реакций для решения вопросов интенсификации процесса массообмена.

Литература.

1. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. – М.: Наука, 1987. – с. 21.
2. Касаткин А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. – М.: ГХИ, 1961. – с. 448.
3. Товажнянский Л. Л., Готлинская А. П., Лещенко В. А. и др. Процессы и аппараты химической технологии. – Харьков: НТУ «ХПИ», 2005. – с. 270.
4. Лабораторный практикум по курсу «Основные процессы и аппараты химической технологии»./Товажнянский Л. Л., Лещенко А. П. и др. – Харьков: НТУ «ХПИ», 2008. – с. 278-289.
5. Махлин В. А. Разработка и анализ гетерогенно-каталитических процессов и реакторов. // Теоретические основы химической технологии. – 2009. – Т. 43. – № 3. – с. 261-275.
6. Стромберг А. Г., Семченко Д. П. Физическая химия. – М.: Высшая школа, 2001. – с. 459.
7. Яблонский Г. С., Быков В. И. Кинетические модели каталитических реакций. – Новосибирск: «Наука», 1983. – с. 26.

Bibliography (transliterated)

1. Frank-Kamenetskiy D. A. Diffuziya i teploperedacha v himicheskoy kinetike. – M.: Nauka, 1987. – p. 21.
2. Kasatkin A. G. Osnovnyie protsessy i apparaty himicheskoy tehnologii. – M.: GHI, 1961. – p. 448.
3. Tovazhnyanskiy L. L., Gotlinskaya A. P., Leschenko V. A. i dr. Protsessy i apparaty himicheskoy tehnologii. – Harkov: NTU «HPI», 2005. – p. 270.
4. Laboratorniy praktikum po kursu «Osnovnyie protsessy i apparaty himicheskoy tehnologii». Tovazhnyanskiy L. L., Leschenko A. P. i dr. – Harkov: NTU «HPI», 2008. – p. 278-289.

5. Mahlin V. A. Razrabotka i analiz geterogenno-kataliticheskikh protsessov i reaktorov. Teoreticheskie osnovy himicheskoy tehnologii. – 2009. – Т. 43. – # 3. – p. 261-275.

6. Stromberg A. G., Semchenko D. P. Fizicheskaya himiya. – М.: Vysshaya shkola, 2001. – p. 459.

7. Yablonskiy G. S., Byikov V. I. Kineticheskie modeli kataliticheskikh reaktsiy. – Novosibirsk: «Nauka», 1983. – p. 26.

УДК 536.248.2

Пономаренко А.В., **Ведь В.Е.**

ВПЛИВ ПОВЕРХНЕВОЇ КОНЦЕНТРАЦІЇ КАТАЛІЗАТОРА НА ІНТЕНСИФІКАЦІЮ ПРОЦЕСУ МАССОВІДДАЧИ У РЕАКЦІЇ ТЕРМОКАТАЛІТИЧНОЇ ДЕСТРУКЦІЇ БЕНЗОЛУ

Запропонована методика визначення впливу величини поверхневої концентрації каталізатору на ступінь термокаталітичної конверсії бензолу, яка містить у собі використання рівняння адсорбції Френдліха. Проведений позитивний аналіз ефективності цієї методики шляхом порівняння розрахункових значень з експериментальними даними.

Ponomarenko A.V., Ved' V.E.

SURFACE CATALYST CONCENTRATION INFLUENCE ON MASSOUTPUT INTENSIFICATION PROCESS IN REACTION OF A BENZENETHERMOCATALYTIC DESTRUCTION

The identification methodology of influence of size of surface catalyst concentration on extent of benzene thermocatalytic conversion is introduced which includes use of the Frenklikh adsorption equation. The positive analysis of this methodology efficiency via comparison of settlement values with experimental data is conducted.