

CO konversijos kataliziniame monolitiniame reaktoriuje su CuO katalizatoriumi ypatumai

Vilma Snapkauskienė,

Vitas Valinėjus,

Pranas Valatkeviėjus

*Lietuvos energetikos institutas,
Plazminio technologijø sektorius,
Breslaujos g. 3, LT-44403 Kaunas*

Pateikiami eksperimentiniai duomenys bei jø aiðkinimas, kai dujò miðinys, sudėtyje turintis CO, prateka per kataliziná monolitiná reaktoriø (KMR), pagamintá ið plazminio purðkimo būdu sudarytø kataliziniø dangø, turinèiø metaliná substratá ir kuriø pagrindinè aktyvioji medþiaga yra CuO. Darbe iðanalizuota CO katalizinès konversijos laipsnio priklausomybè nuo átekanèio á KMR dujò miðinio srauto ir jo temperatūros, pradinès CO koncentracijos ir konversijos trukmès. Nustatyta, jog CO konversijos laipsnis, priklausomai nuo ávairuojanèiø anksèiau minètø veiksniø, kinta pagal masès pernaðos ir kataliziniø reakcijø kinetikos dėsningumus. Lyginant tyrimø rezultatus su kitø autoriø darbø rezultatais, gautais KMR, kuriø sudėtyje yra tamsiøjø metalø, pastebėti labai panaðus CO konversijos laipsnio kitimo ypatumai.

Raktaþodþiai: katalizinè danga, katalizinis monolitinis reaktorius, anglies monoksidas, konversijos laipsnis, masès pernaða

1. ÁVADAS

Tiksli informacija apie kataliziniø reakcijø kinetiká ir katalizatoriaus charakteristikas gaunama atlikus specialius tyrimus ir nuodugnai iðstudijavus reakcijos mechanizmá bei masès pernaðos procesus. Dèl sudėtingos KMR struktūros daþniausiai neámanoma iðmatuoti KMR sienelès ir padengtojo sluoksnio vietines temperatūras bei terðalo koncentracijas ir ávertinti tikrąjá fazio sályèio pavirðiø. Taèiau praktiniu poþiūriu svarbi reakcijos produkto iðeiga, bendras oksiduoto ar redukuoto terðalo kiekis. Bendrà tendencijá, vertinant, ar KMR yra veiksmingas, kiek aktyvus ir tobulas, galima ápvelgti terðalo konversijos laipsnio priklausomybès nuo átekanèio á KMR (katalizatoriaus uþsidegimo) ar ið jo iðtekanèiø dujò temperatūros kreivèe. Jas analizuojant, konkreèioje temperatūros ir koncentracijos srityje galima nustatyti esant masès pernaðos varþá ir teigiamá ar neigiamá reakcijos laipsná, kuris apibūdina reakcijos greièio priklausomybá nuo absorbuotø deguonies ir CO molekuliø kataliziniame pavirðiuje. Rasti reakcijas stabdanèias priepastis naudinga tobulinant KMR ir jø tyrimo árenginá bei nustatant optimalias katalizinès reakcijos sálygas.

Su degimo produktais iðskiriamø kenksmingøjø medþiagø konversija priklauso nuo daugelio veiksniø (dujò temperatūros, koncentracijos ir srauto, sistemos slėgio, katalizatoriaus ir terðalo sályèio laiko, katalizinio reaktoriaus dydþio ir formos bei katalizatoriaus daleliø formos ir pan.). Jiems visapusiðkai iðtir-

ti reikia daug laiko ir sudėtingos árangos, todėl daþnai apsiribojama pasirinkta siaura bandymø sritimi. Su KMR, kuriø sudėtyje yra tauriøjø metalø, atlikta daug eksperimentiniø darbø ir pasaulinièe mokslinièe techninièe literatūroje paskelbta tø tyrimø rezultatai, taèiau literatūroje trūksta duomenø apie KMR, kuriø sudėtyje nėra tauriøjø metalø, savybes ir juose vykstanèius procesus bei ðiuos procesus lemianèius veiksnius. Iki ðiol tokie KMR, pagaminti plazminiu būdu uþpurðkiant aplydytas medþiagas (titano, vanadžio, chromo, molibdeno, volframo ir kitø pereinamøjø metalø oksidus), tirti labai nedaug, o jø savybès praktiðkai nenagrinètos. Ðis darbas skirtas CO katalizinès konversijos priklausomybei nuo átekanèio á KMR dujò miðinio srauto ir jo temperatūros, pradinès oksiduojamo komponento koncentracijos ir konversijos trukmès nustatyti.

2. HETEROGENINÈS REAKCIJOS EIGA KMR

Heterogeninè katalizè, kurioje katalizatorius bûna kietas kúnas, o reagentai – skysèiai arba dujos, vyksta tarp skirtingø fazio jø sályèio vietoje. Kataliziniuose procesuose, kuriuos sudaro keletas stadijø, pasireiðkia fizikiniai ir cheminiai reiðkiniai (difuzija, adsorbcija / chemisorbcija, cheminè reakcija, desorbcija), kuriø spartá lemia temperatūra. KMR naudojant þemoje temperatūroje ir kataliziniame pavirðiuje esant reikalingam terðalui sudegti oksidatoriaus kiekiui, kataliziniø reakcijos nevyksta arba vyksta lėtai, nes reagavi-

mo greitą riboja cheminė kinetika. Cheminė reakcija gali riboti lėti reaguojanėjų medžiagų ir reakcijos produktų difuziniai masės mainai. Pakilus sistemos temperatūrai, prasideda cheminė reakcija, kurios spartė vyksta gali pradėti riboti masės pernašos procesai. Dažnai tariama, kad staigus temperatūros pakilimas išilgai KMR reikiama perėjimą iš kinetinio režimo į masės pernašos režimą, ir šis perėjimas literatūroje vadinamas katalizatoriaus užsidegimo tašku. Šis taškas KMR viduje nustatomas analizuojant kreivę konversijos laipsnis–dujų mišinio ištekėjimo temperatūra ir fiksuojamas stebint ryškų KMR temperatūros pakilimą, arba ryškų konversijos laipsnio padidėjimą, analizuojant kreivę konversijos laipsnis–dujų mišinio ištekėjimo temperatūra, bei didelius Sh ir Nu skaičių svyravimus [1]. Užsidegimo taškas išreiškia katalizatoriaus kokybės lygį ir šiame darbe jis apibūdinamas žemiausia temperatūra, kurioje pasiekiamas konversijos laipsnis yra 50% nuo didžiausio konversijos laipsnio, gaunamo pasirinktomis KMR naudojimo sąlygomis.

Tekant dujų mišiniui per KMR, jame gali vykti dviem sudėtingų cheminių reakcijų, priklausanėjų nuo katalizinės dangos ir dujų fazės sudėties bei temperatūros. Šiame darbe buvo pasirinktos CO oksidacijos reakcijos, vykstančios esant pakankamam deguonies kiekiui ir dalyvaujant oksidiniui katalizatoriui. Anglies monoksido degimo cheminė reakcija katalizinės dangos paviršiuje vyksta per daugelį sudėtingų stadijų, kurių suminė reakcija:



Ši reakcija išsamiai išstudijuota ir galima rasti gana daug literatūros apie jos kinetiką, katalizėje dalyvaujant tauriesiems ir/ar retiesiems metalams [2, 3].

Kataliziniame monolitiniame reaktoriuje dujų mišinio temperatūrai esant aukštesnei už 1200°C, gali pradėti vykti anglies monoksido oksidacija dujų fazėje, tačiau atliekant bandymus šiame darbe apibrėptomis sąlygomis, tokios temperatūros nepasiekiamos ir šis režimas nenagrinėjamas.

Cheminės reakcijos greitis pagal veikianėjų masių dėsną yra tiesiog proporcingas reaguojanėjų medžiagų koncentracijai sandaugai. Reakcijai vykstant KMR, tarpusavyje susiliečia tik paviršiuje esančios medžiagos, todėl komponento reagavimo greitis lemia reaguojanėjų ar reakcijos metu susidaranėjų medžiagų koncentracijų pokytis per laiko vienetą paviršiaus ploto vienetui. Reakcijai tarp chemiškai adsorbuotų CO molekulių ir disocijavusių deguonies atomų vykstant pagal Langmuir'o-Hinshelwoodo mechanizmą, švertinąs paviršinė reakcija, molekulinė ir disociacinė adsorbcijos, S. E. Voltzas (VOLTZ) aprašė reakcijos greičio išraišką [4]:

$$r_{\text{CO}} = \frac{k \cdot C_{\text{CO}} \cdot C_{\text{O}_2}^{1/2}}{\left(1 + K_{\text{CO}} \cdot C_{\text{CO}} + K_{\text{O}_2}^{1/2} \cdot C_{\text{O}_2}^{1/2}\right)^2}. \quad (1)$$

Esant mažoms CO koncentracijoms ir silpnai deguonies absorbcijai, vardiklis (1) lygtyje artimas vienetui, todėl lygtį galima supaprastinti iki:

$$r_{\text{CO}} = k \cdot C_{\text{CO}} \cdot C_{\text{O}_2}^{1/2}. \quad (2)$$

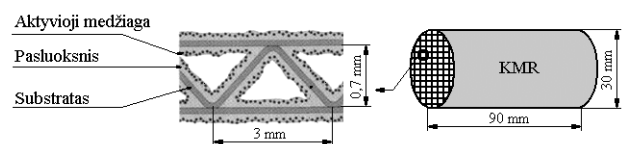
Heterogeninė katalizinė reakcija prasideda ir vyksta fazės kontakto paviršiuje, kurį terdala ir oksidatorius turi pasiekti, o susidarę produktai, kad galėtų sąveikauti nauji reagentų kiekiai, – iš jo pasidalinti. Todėl heterogeninė reakcija eiga lemia nevaržoma CO ir O₂ difuzija bei priemonės jai pasiekti. Tekant KMR dujų mišiną sudaranėjų komponentų koncentracijos ir temperatūros skirtumas gali susidaryti dujų tėkmėje, tarp fazės (tarp dujų tėkmės ir katalizinio paviršiaus) ir katalizinio paviršiaus porose.

Daugelyje darbų [5–8], norint nustatyti pagrindinius masės pernašos ypatumus, tiek eksperimentai, tiek modeliavimas atliekami viename KMR mikrokanale, o reaktoriaus savybės švertinamos tariant, kad visuose mikrokanaluose aktyvusis sluoksnis yra vienodo storio. Tokio supaprastinimo pagrįstumas gali būti ginėjamas, ypač kai KMR gaminami aktyvios medžiagos ant substrato nusodinant cheminiu būdu. Sudarant dangas plazminio purškimo būdu šio trūkumo išvengta. Be to, šiame darbe tyrimai buvo atlikti ir rezultatai apibendrinti visame KMR, per jį tekant realiems degimo produktams.

3. METODIKA

Lietuvos energetikos institute plazminio purškimo būdu iš CuO, Cu, Cr₂O₃ ir ceolitų žvairių mišinio buvo sudaryta dvilyka skirtingos aktyviojo sluoksnio sudėties katalizinių dangų. Ankstesni tyrimai [9] rodo, kad veikmingiausias yra tos dangos, kurių sudėtyje yra CuO, ir kad iš jų pagamintas KMR (1 pav.) kataliziniemis savybėmis atitinka šiuo metu plačiai naudojamą tauriųjų metalų KMR. Be to, naudojant šiuolaikinę analitinę įrangą nustatyta, kad plazminio purškimo būdu iš CuO sukurtų katalizinių dangų padengtas sluoksnis yra tolygus, tankus ir porėtas bei pasižymi gera adhezija su substratu. Šios dangos, jas lankstant, dilinant ir gofruojant, išlaiko gerą mechaninį stiprą. Dangas naudojant katalizės procese, jų padengtojo sluoksnio struktūra nekinta, jos išlaiko terminą stiprą iki 1000°C temperatūroje ir yra atsparios redukuojantiems priedams.

Iš aukštos kokybės oksidinių katalizinių dangų pagamintuose KMR masės pernašos procesų ypatumai buvo tirti sukonstruotame specialiame eksperimentiniame įrenginyje [9]. Jame propano-butano dujų degimo ore produktams susimaišius su oksidatoriumi (oru)



1 pav. Katalizinis monolitinis reaktorius

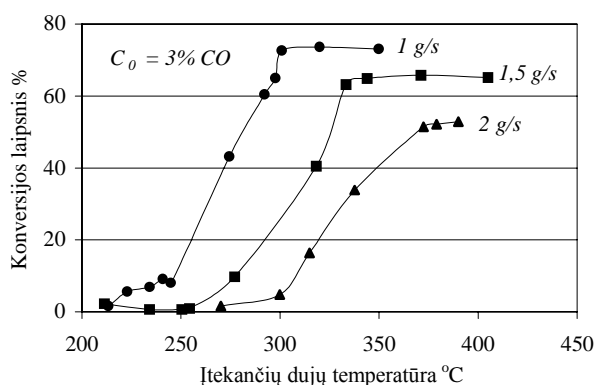
gaunamas dujų mišinys, iš vidaus degimo varikliu išskiriamoms dujoms būdingomis CO koncentracijomis, ir pasiekiami katalizinei teršalo oksidacijai vykti reikiama $\sim 300^\circ\text{C}$ temperatūra. Bandymai atlikti esant trims per KMR tekančio dujų mišinio srautams: 1, 1,5 ir 2 g/s, atitinkantiems Re_d reikšmes 2200, 3550 ir 4750, esant standartinėms sąlygoms (20°C ir 10^5 Pa). Pradinė CO koncentracija dujų mišinyje sudarė 2, 3 ir 4%. CO, CO_2 , O_2 ir C_mH_n koncentracijos prieš KMR ir už jo nustatytos infraraudonųjų spindulių dujų analizatoriumi Tecnotest (Italija) *Multigas 488*. Eksperimentai atlikti atmosferos slėgyje. Temperatūroms registruoti panaudota KEITHLEY (JAV) *Multimeter 2700* duomenų surinkimo sistema ir kompiuteris. Á KMR átekančio dujų mišinio temperatūra kito nuo 70 iki 450°C . Esant tokioms tyrimo sąlygoms vietinė katalizinio paviršiaus temperatūra pakyla iki 800°C .

4. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

Apžvelgus tyrimo rezultatus CO katalizinės oksidacijos tema matyti, kad, priklausomai nuo katalizatoriaus rūšies, KMR formos, jo substrato prigimties ir darbo sąlygų, gaunami iš esmės skirtingi rezultatai, kurių nuspėti iš anksto neįmanoma. Taigi vienos sudėties KMR efektyviai naudoti bet kuriomis sąlygomis neįmanoma, tačiau bendrą teršalo konversijos laipsnio kitimo tendenciją galima apžvelgti. Idealu, jeigu kiekvienam konkrečiam atvejui galima parinkti tam procesui tinkamą substratą, kuris būtų padengtas tam atvejui tinkančiu katalizatoriumi.

Pradinės CO koncentracijos ir dujų mišinio srauto átaka konversijai

Þinoma, kad iš automobilio, dirbančio liesu mišiniu ir neturinio kenksmingųjų medžiagų neutralizavimo sis-

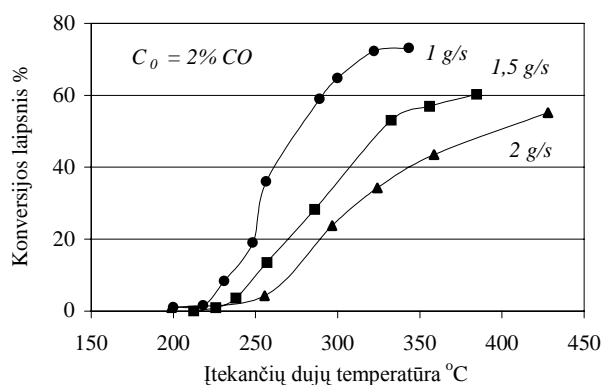


2 pav. CO konversijos laipsnio priklausomybė nuo átekančio á KMR dujų mišinio, kurio sudėtyje yra 3% CO, temperatūros

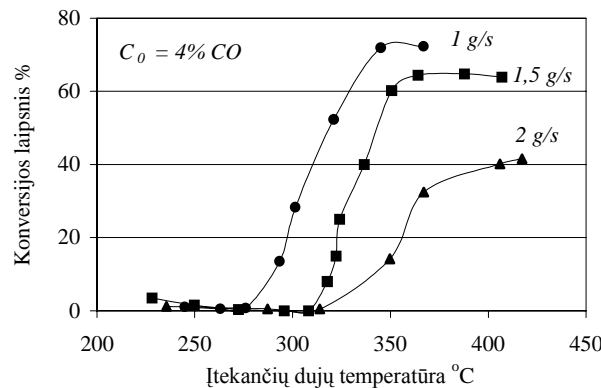
temos, slopintuvo išskiriamose dujose yra apie 3% CO, todėl, pasirenkant tyrimo sąlygas, iš pradžių buvo orientuotasi á diá teršalo koncentraciją. Atlikus bandymus su trimis skirtingais dujų mišinio, kuriame yra ávairūs CO, O_2 , CO_2 ir C_mH_n kiekiai, masės srautais

(1, 1,5 ir 2 g/s, esant standartinėms sąlygoms) pastebėta, kad srautui didėjant pasiekiamas mažesnis teršalo konversijos laipsnis ir katalizatorius užsidega aukštesnėje temperatūroje (2 pav.). Á KMR 1 g/s srautu tiekiant dujų mišiną, kurio sudėtyje yra 3% CO, teršalo oksidacijos reakcija prasideda aukštesnėje kaip 250°C temperatūroje ir spartėja átekančio dujų mišinio temperatūrą didinant iki 300°C . Toliau didinant temperatūrą, CO sureagavimo laipsnis nekinta. Esant 1 g/s dujų mišinio srautui, katalizatoriaus užsidegimas fiksuojamas 270°C , o esant 2 g/s srautui – 340°C temperatūroje. Tokia katalizatoriaus užsidegimo temperatūros pakilimą lemia KMR mikrokanalais tekančio dujų mišinio greitis, kuriam didėjant katalizinė sienelė intensyviau atiduoda šilumą já aptekantioms áaltesnėms už sienelę dujoms. Reakcijai vykstant 2 pav. nurodytomis sąlygomis ir esant didžiausiam CO konversijos laipsniui, skirtumas tarp KMR sienelės vidutinės aukščiausios temperatūros ir átekančio á já dujų mišinio vidutinės temperatūros yra 210°C , kai dujų mišinio srautas 1 g/s, ir 100°C – dujas tiekiant 2 g/s srautu.

Panaši anglies monoksido konversijos tendencija, kai didėjant dujų srautui, teršalo sureagavimo laipsnis mažėja, išlieka ir á katalizinio degimo kamerą átekant 2 ir 4% pradinės koncentracijos CO. Esant 2% CO koncentracijai, katalizatorius užsidega žemesnėje temperatūroje nei esant 3% (3 pav.), o átekant 4% CO – aukštesnėje temperatūroje (4 pav.). Apžvelgus



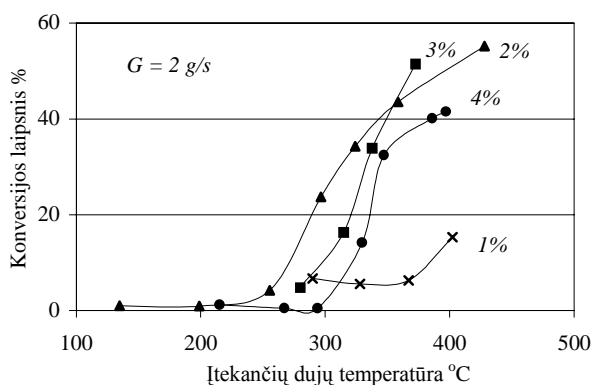
3 pav. CO konversijos laipsnio priklausomybė nuo átekančio á KMR dujų mišinio, kurio sudėtyje yra 2% CO, temperatūros



4 pav. CO konversijos laipsnio priklausomybė nuo átekančio á KMR dujų mišinio, kurio sudėtyje yra 4% CO, temperatūros

á temperatūros kreivė, gautø apibendrinus tyrimø rezultatus, formas, sprendžiama, kad, reakcijoje dalyvaujant CuO katalizatoriui, vyksta konkurencinė anglies monoksido ir deguonies adsorbicija. Pinoma, kad esant didesniai deguonies kiekiui reaguojanèiajame mišinyje gali vykti aktyviø centrø reoksidacija. Tokiu atveju pasiekiamas didesnis CO konversijos laipsnis, taèiau neiðlaikomas stochiometrinis santykis, kuriam esant tuo paèiu metu gaunamas gana aukòtas trijø terðalø CO, NO_x ir C_mH_n konversijos laipsnis. Iðlaikyti ðá stochiometriná santyká aktualu, nes tolesniø darbø tikslas – tiriamàjà KMR pritaikyti visø trijø minètø terðalø neutralizavimui.

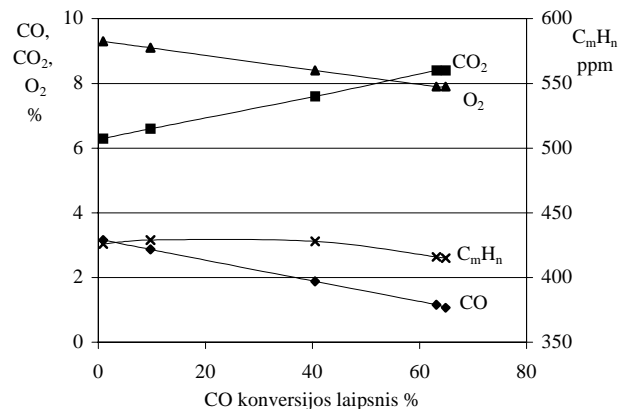
Nustatyta, kad sureagavusio CO dalis maþėja dël reaguojanèiø medþiagø trumpesnio buvimo laiko kataliziniame monolitiniame reaktoriuje. Didþiausias konversijos laipsnis, didėjant dujø mišinio srautui, sumaþėja nuo 76% (1 g/s) iki 62% (1,5 g/s) ir 46% (2 g/s), pradinei CO koncentracijai esant 2, 3 ir 4%. Taèiau, esant pastoviam dujø mišinio srautui, tik skirtingai terðalo koncentracijai, visais atvejais gautas daugmaþ toks pat didþiausias CO konversijos laipsnis. Ðiek tiek didesnis skirtumas (nuo 55%, á KMR tiekiant dujø mišiná, kurio sudëtyje yra 2% CO, iki 42%, kai yra 4% CO) stebimas esant 2 g/s dujø mišinio srautui (5 pav.). Esant ðiam srautui, taip pat buvo atlikti eksperimentai á KMR tiekiant dujø mišiná, kurio sudëtyje yra 1% CO. Tokiomis eksperimento sàlygomis 400°C temperatùroje pasiektas vos 15% terðalo konversijos laipsnis, o átekanèiø á KMR dujø mišinyje, esant 2 ir 4% CO, gautas 55 ir 40% konversijos laipsnis (5 pav.). Manoma, jog reagentai dël didelio dujø mišinio srauto kataliziniame monolitiniame reaktoriuje iðbuvo per trumpai, gerai nesu-simaiðė, todėl tik dalis terðalo pasiekė kataliziná sienelá.



5 pav. CO konversijos laipsnio priklausomybė nuo á KMR 2 g/s srautu átekanèio dujø mišinio, kurio sudëtyje yra skirtingos koncentracijos CO, temperatūros

Pagal kataliziniø reakcijø kinetikos teorijá, ið katalizatoriaus uþsidedimo kreivė (2–5 pav.) formos sprendžiama, kad vykstant kataliziniam procesui perėjimas ið kinetinio á difuziná masės pernaðos reþimá apima didelá temperatūros intervalá. CO konversijos laipsnis

didėja palaipsniui, taèiau aukðèiau kaip 80% nepakilo nê vieno bandymo metu, manoma, dël masės perneðimo varþos. Reakcijoje dalyvaujant katalizatoriui, visiðka CO konversija gali bûti pasiekta oro pertekliaus koeficientui esant ðiek tiek didesniai kaip 1 [10]. Kadangi deguonies pertekliaus koeficientas visø eksperimentø metu nebuvo maþesnis uþ 1,2, deguonies trūkumas katalizinės reakcijos nestabdė (6 pav.). Panaði dujø mišinio sudëties kaita iðilgai KMR pastebëta ir esant kitoms ðiame darbe pasirinktoms tyrimø sàlygoms, t. y. á KMR tiekiant dujø mišiná, kurio sudëtyje yra 2 ir 3% CO. Angliavandeniliai, kuriø kiekis dujø mišinyje priklausomai nuo darbo sàlygø buvo nuo 400 iki 150 ppm, CO oksidacijos reakcijoms átakos taip pat neturi, nes tiek priedø KMR, tiek uþ jo iðmatuotas angliavandeniliø kiekis bandymo metu kito paklaidø ribose (6 pav.). Taip kartu ásitikinta, kad, norint tuo paèiu metu oksiduoti anglies monoxidá ir angliavandenilius, plazminio purðkimo bûdu sudarytas katalizines dangas būtina tobulinti, t. y. keisti jø sudarymo mišinio cheminá sudëtá, arba KMR gaminti ið dviejø elementø, kuriø vienas bûtø skirtas CO, o kitas bûtø labiau pritaikytas C_mH_n oksiduoti.



6 pav. Dujø mišinio komponentø kaita KMR oksiduojant 3% CO ir dujas tiekiant 1,5 g/s srautu

Remiantis ðio darbo tyrimø rezultatais ir masės pernaðos teorija manoma, kad visiðka CO konversija nepasiekta dël reaguojanèiø medþiagø perneðimo ið dujø tûrio á katalizinės dangos padengtojo sluoksnio poras varþos, t. y. dël ribotos Knudseno difuzijos, kadangi masės mainø procesus aktyviajame dangos sluoksnyje lemia porø tûris, kiekis, dydis ir forma. Ámanoma, kad terðalo konversijos laipsnis padidëtø padidinus katalizinio pavirðiaus plotá, t. y. naudojant didesniø matmenø KMR. Visiðka konversija gali bûti nepasiekta ir dël nepakankamos deguonies difuzijos dujø tûryje, taèiau á ðiame darbe naudojamø KMR kanaliukus dël jø maþo skersmens ($d_e = 0,67 \cdot 10^{-3}$ m) maiðymo elementá ámontuoti techniškai sunku.

Konversijos laipsnio priklausomybė nuo temperatūros

Kad KMR pradëtø oksiduoti terðalá, jam būtina suteikti toká ðilumos kieká, kad jo pakaktø katalizatoriui

suaktyvinti. Priimta, kad KMR yra laikomas aktyviu, jei jį naudojant teršalo konversija prasideda temperatūrai pakilus iki 300°C. CO konversijos laipsnio pokytis kintant á KMR átekančio dujų mišinio temperatūrai aiškiai matyti 2–4 pav., kai didinant dujų mišinio temperatūrą CO konversija intensyvėja, esant bet kuriam pasirinktam darbo režimui. Skiriasi tik katalizatoriaus ušsidegimo temperatūra ir sureagavusio CO dalis, priklausantis nuo katalizės proceso sąlygų.

Ekspirimentškai nustatėius parametrus, vienas iš kurių yra temperatūra, galima apibūdinti KMR charakteristikas. Apibendrinus darbe gautus rezultatus, ávertintas KMR aktyvumas, t. y. CO sureagavimo greitis, iðreiškiantis teršalo koncentracijos pokytá per vienetiná laiká vienetiniame katalizinės dangos paviršiaus plote:

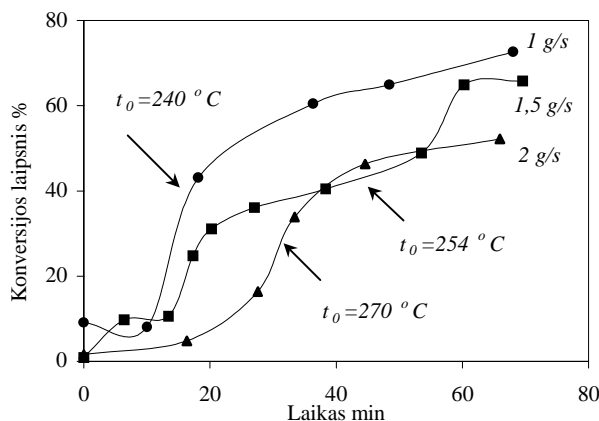
$$v_{CO} = 0,0008 \cdot t_0 - 0,1874, R^2 = 0,7334. \quad (3)$$

Apiskaiėiavus teršalo sureagavimo greitá, konversijos laipsná bet kurioms reakcijos sąlygoms galima prognozuoti pagal iðraišká:

$$X = \frac{100 \cdot F \cdot v_{CO}}{G \cdot C_0}. \quad (4)$$

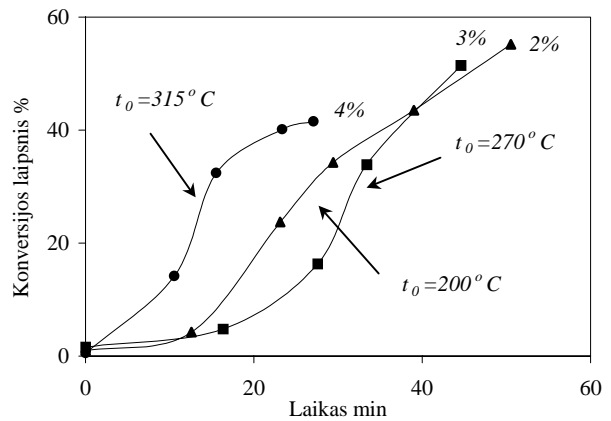
Konversijos laipsnio priklausomybė nuo proceso trukmės

Ėinama, kad ŗiuo metu plaėiai naudojamas KMR, temperatūrai pakilus iki reikiamos ribos, ušsidega iðkart ir visiška teršalo konversija pasiekama per keliasdešimt sekundžių. Tiriant ið plazminio purškimo būdu sudarytų katalizinių dangų pagamintus KMR nustatyta, kad pastovioje temperatūroje CO konversijos laipsnis laikui bėgant nekinta. Palaipsniui didinant á KMR tiekiamo dujų mišinio temperatūrą katalizė spartėja, CO konversijos laipsnis didėja iki didžiausio priklausomai nuo reakcijos sąlygų, ir ŗis procesas uštrunka apie 50–60 min., á KMR átekant dujų mišiniui, kurio sudėtyje yra 2 ir 3% CO (7, 8 pav.). Esant 4% CO



7 pav. CO konversijos laipsnio kitimas laike, esant 3% pradinėi CO koncentracijai ir skirtingiems á KMR tiekiamo dujų mišinio srautams

pradinėi koncentracijai, didžiausias konversijos laipsnis nuo reakcijos pradėsios pasiekiamas per 20–25 min.



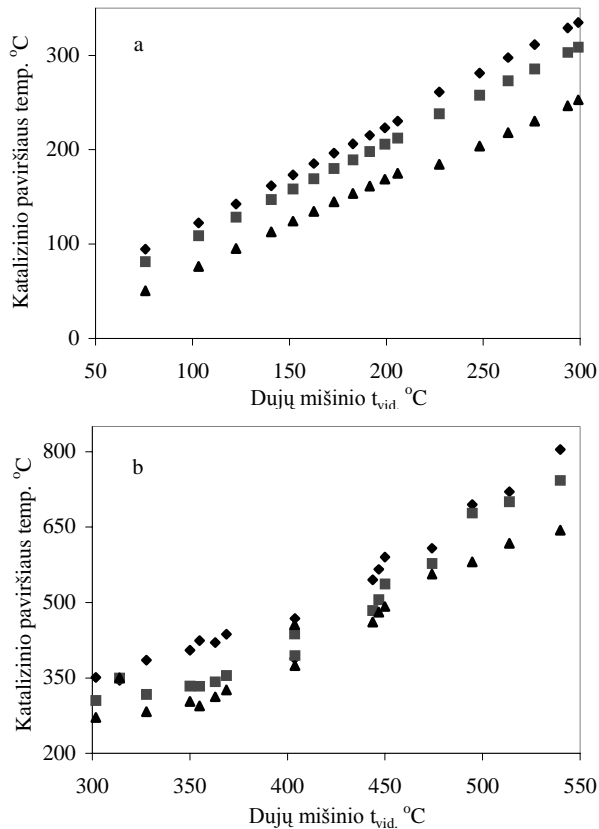
8 pav. CO konversijos laipsnio kitimas laike, esant 2 g/s dujų mišinio srautui bei 2, 3 ir 4% pradinėms CO koncentracijoms

(8 pav.). Analogiškai dėsningumai pastebimi ir dujų mišiniui á KMR átekant 1,5 g/s bei 1 g/s srautais.

Pastebėta, kad, esant vienodai CO pradinėi koncentracijai, nepriklausomai nuo á KMR tiekiamo dujų mišinio srauto, didžiausias CO konversijos laipsnis pasiekiamas per tą patá laiká (7 pav.). Taėiau, esant pastoviam dujų mišinio srautui ir didėjant pradinėi CO koncentracijai, konversijos laikas trumpėja (8 pav.).

Ið CO konversijos laipsnio priklausomybės nuo laiko tyrimų rezultatų matyti, kad KMR darbo režimas yra nestacionarus. X–A termoporumis spinduline KMR kryptimi matuojant jo vidinių sluoksnių temperatūrą pastebėta, kad vidutinė á KMR tiekiamo dujų mišinio temperatūrą didinant iki 300°C, t. y. kol nevyksta CO oksidacija, KMR vidinių sluoksnių temperatūra kyla tiesiškai ir tolygiai (9 a pav.). Dujų mišinio temperatūrai toliau kylant, KMR sienelės temperatūra taip pat tolygiai kyla, jei nevyksta cheminės reakcijos, taėiau prasidėjus kataliziniam CO degimui jos kitimo dėsni keičiasi (9 b pav.). Prasidėjus CO konversijai, katalizinės sienelės paviršiuje atsiranda vidiniai ŗilumos ŗaltiniai, iðskiriantys ŗilumos kieká, kuris proporcingas CO masės pokyėiui. ŗio ŗaltinių dislokacija labai nulemia tolesná katalizinės sienelės temperatūros kitimo dėsningumą, nes reakcijos eiga priklauso ne tik nuo tiekiamų á KMR dujų mišinio parametrų, bet ir nuo aktyviųjų centrų, esanėių padengtajame sluoksnyje, kiekio bei iðsidėstymo.

Lyginant gautus CO konversijos laipsnio tyrimų rezultatus su kitų autorių darbų rezultatais [4, 7, 11, 12], pastebėta panaši teršalo konversijos priklausomybės nuo dujų mišinio srauto ir temperatūros bei pradinės CO koncentracijos tendencija. Yra ir keletas skirtumų. Katalizatoriai, kurių sudėtyje yra retųjų ėemės ir tauriųjų metalų, ušsidega ėemesnėje temperatūroje, kurioje ir teršalo oksidacijos reakcija vyksta kelis kartus intensyviau nei aukėtesnės temperatūros intervale naudojant plazminio purškimo būdu suda-



9 pav. Temperatūros kitimas KMR nevykstant reakcijai (a) ir jai vykstant (b), esant 1,5 g/s dujų mišinio srautui ir 3% pradinei CO koncentracijai. (◆) – $y/r = 0,26$, (■) – $y/r = 0,73$, (▲) – $y/r = 1$

rytas katalizines dangas, tačiau konversijos laipsnis ne visuomet pasiekiamas toks aukštas, kaip šiame darbe atliktø eksperimentø metu.

5. ĮVADOS

1. Á KMR tiekiant 300–400°C temperatūros dujų mišiną, $1200 \leq Re_d \leq 2900$ intervale didžiausias gautas CO konversijos laipsnis yra 40–70%.

2. Nustatyta, kad dujų mišinio, kurio sudėtyje pastoviai yra 2–4% CO, srautui didėjant nuo 1 iki 2 g/s ($Re_d = 1200\text{--}2900$), CuO katalizatoriaus ušsidegimo temperatūra padidėja 70–45°C, o teršalo konversijos laipsnis sumažėja 40%. CO koncentracijai dujų mišinyje sumažėjus nuo 4 iki 2%, katalizatoriaus ušsidegimo taškas atitinkamai 50–35°C pasislenka á þemesnės temperatūros sritá

3. Iširtas 0,26 m² paviršiaus ploto KMR optimaliai veikia á já átekėjus 320°C temperatūros dujų mišiniui, kurio sudėtyje yra 3% CO, ir kai $Re_d = 2060$.

4. Parodyta, kad esant pastoviams á KMR tiekiamo dujų mišinio temperatūrai ir srautui, CO konversijos laipsnis laikui bėgant nekinta. Kylant KMR temperatūrai ir dujų mišinyje, nepriklausomai nuo jo srauto, teršalo koncentracijai didėjant nuo 2 iki 4%, CO konversijos laikas sutrumpėja 2,5 karto.

5. Taikant praktikoje iš oksidiniø dangø pagamintus KMR būtina didinti jø aktyvumą, kai pradinė CO koncentracija mažesnė kaip 2% ir kai srauto $Re_d > 2060$.

Tyrimus remia Lietuvos valstybinis mokslo ir studijø fondas.

Gauta 2005 05 25

Paþymėjimai

C_{CO} , C_{O_2} – molinė koncentracija mol/m³; C_0 – pradinė CO koncentracija %; F – katalizacinio paviršiaus plotas m²; G – dujų mišinio srautas g/s; y – skersinė KMR koordinatė mm; K – adsorbcijos konstanta m³/mol; k – reakcijos greièio konstanta m⁴/(mol · s); Re_d – Reinoldso (Reynolds) skaičius pagal KMR skersmená; r – KMR spindulys mm; r_{CO} – CO degimo reakcijos greitis mol/(m² · s); t_0 – átekanèio á KMR dujų mišinio temperatūra °C; v_{CO} – CO reagavimo greitis g/(s · m²); X – CO konversijos laipsnis %.

Literatūra

- Hayes R. E., Kolaczkowski S. T. Mass and heat transfer effects in catalytic monolith reactors // *Chemical Engineering Science*. 1994. Vol. 49. No. 21. P. 3587–3599.
- Over H. Ruthenium dioxide, a fascinating material for atomic scale surface chemistry // *Applied Physics A: Materials Science & Processing*. 2002. Vol. 75. P. 37–44.
- Huiping Zhang, Xijun Hu. Catalytic oxidation of carbon monoxide in a fixed bed reactor // *Separation and Purification Technology*. 2004. Vol. 34. P. 105–108.
- Holmgren A., Andersson B. Mass transfer in monolith catalysts – CO oxidation experiments and simulations // *Chemical Engineering Science*. 1998. Vol. 53. No. 13. P. 2285–2298.
- Santos A., Bahamonde A., Schmid M., Avila P., Garcia-Ochoa F. Mass transfer influences on the design of selective catalytic reduction (SCR) monolithic reactors // *Chemical Engineering and Processing*. 1998. Vol. 37. P. 117–124.
- Khinast J. G., Bauer A., Bolz D., Panarello A. Mass-transfer enhancement by static mixers in a wall-coated catalytic reactor // *Chemical Engineering Science*. 2003. Vol. 58. P. 1063–1070.
- Rankin A. J., Hayes R. E., Kolaczkowski S. T. Annular flow in a catalytic monolith reactor: the significance of centreline probe temperatures // *Trans. I. Chem. E. Part A*. 1995. Vol. 73. P. 110–121.
- Chan S. H., Hoang D. L. Heat transfer and chemical reactions in exhaust system of a cold-start engine // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 1999. Vol. 42. P. 4165–4183.
- Kruðinskaitė V., Valinėjus V., Valatkevičius P. Plazminėmis technologijomis formuojamø CO destrukcijai skirtø

katalizatoriø sintezë ir savybiø tyrimas // Energetika. 2004. Nr. 1. P. 25–33.

10. Chorkendorff I., Niemantsverdriet J. W. Concepts of Modern Catalysis and Kinetics. Weinheim, 2003. 469 p.
11. Groppi G., Ibashi W., Tronconi E., Forzatti P. Structured reactors for kinetic measurements under severe conditions in catalytic combustion over palladium supported systems // Catalysis Today. 2001. Vol. 69. P. 399–408.
12. Tronconi E., Groppi G. A study on the thermal behavior of structured plate-type catalysts with metallic supports for gas/solid exothermic reactions // Chemical Engineering Science. 2000. Vol. 55. P. 6021–6036.

**Vilma Snapkauskienë, Vitas Valinëius,
Pranas Valatkeviëius**

PECULIARITIES OF CO CONVERSION IN A CATALYTIC MONOLITHIC REACTOR CONTAINING CuO

Summary

The article presents experimental results and their explanation when the combustion products, which contain CO, flow through the catalytic monolithic reactor manufactured by employing plasma spray technology deposited catalytic coatings which contain metal substrate and CuO as the main active material. The influence of the inflowing exhaust gas flow rate and temperature, pollutant feed concentration and conversion process duration on CO catalytic conversion were analysed. It was determined that CO conversion, depending on the change of the above-mentioned factors, varied in agreement with mass transfer and catalytic reactions' kinetics theories. While comparing the obtained results with re-

sults reported by other authors, very similar peculiarities of pollutant conversion variation were observed.

Key words: catalytic coatings, catalytic monolithic reactor, carbon monoxide, conversion degree, mass transfer

Åeëüì à Ñíàrëàòñeáíá, Åeòàñ Åaëeíþñ,
Í ðaíàñ Åaëàðeýaëþñ

Í ÑÍ AÁÍ Í Í ÑÒÈ ÈÍ Í AÁÐÑÈÈ CO Å
ÈAÒAÈÈÒÈ×ÅÑÈÍ Í Í Í Í ÈÈÓÍ Í Í ÐÅAÈÓÍ ÐÅ
Ñ AÈÒÈAÍ ÕÍ ÈÍ Í Í Í Í AÍ ÕÍ Í CuO

Ð á ç þ ì e

Í ðeàààáí ù çëñì aðèì áí ðaëüí ùá àáí í ùá è eçëíæaí á
eò eí ðaðí ðaòàòeý, eí ààà í ðí àeòò ù ñaí ðaí eý, á
ñí ñòààá eí òí ðòò ñí àaðæeòñý ÑÍ, í ðí ðaëaþò +aðaç
eàðaeèòe+añeéé í í í í eèòí ùé ðaàeòí ð (ÈÌ Ð). Ðaëí é
ÈÌ Ð eçáí òí aëaí eç í aí ùeáí í ùò í eaçí aí í ùì
í aòí aí í eàðaeèòe+añeéé í í eðòòeé, eí aþòeò
í aòaeèé+añeéé ñòáñòðàò è í ñí í aí í é aèeáí ùé
eí í í í aí ò ÑuO. Èññeàáí àáí á çàeñeì í ñòù
eàðaeèòe+añeí é eí í àaðñeé ÑÍ í ð òaí í aðaòòð ù é
ðáñòí àà áaçí á, aòí äý ùeò á ÈÌ Ð, í ð í à+aeüí í é
eí í òaí ððàòeè àðaaí í aí àà ùañoàà áí à ùòeí í í ùò
ääçàò è í ð í ðí aí eæeòaeüí í ñòe eí í àaðñeé.

Í í ðaàaeáí í, +òí eí í àaðñeý ÑÍ á çàeñeì í ñòe í ð
à ùò aóí í í ýí óòòò ðaèòí ðí á eçí aí ýaòñý ñí aëaí í
ðaí ðeýì í àññí í aí á í è eèí aèeéé eàðaeèòe+añeéé
ðaàeòeé. Ñðaaí aí eý í í eó+áí í ùò ðaçóeüòàòí á ñ
àáí í ùì è ðaáí ð à ùí í eí aí í ùò aðòaeì è aàòí ðaí è,
í í eaçàeè í +aí ù aëeçeèà í ñí aáí í í ñòe eçí aí aí eý
eí í àaðñeé ÑÍ.

Èëþ+àaùá ñeí àa: eàðaeèòe+añeí á í í eðòòeá,
eàðaeèòe+añeéé í í í í eèòí ùé ðaàeòí ð, í eèñù
óãeáðí àà, ñòaí aí ù eí í àaðñeé, í àññí í aí aí