

УДК 541.128.13

# КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА НА ПРОМЫШЛЕННОМ МЕДЬСОДЕРЖАЩЕМ КАТАЛИЗАТОРЕ ДЛЯ КИПЯЩЕГО СЛОЯ

© 2013 г. **О.В. Чуб,**  
**В.В. Мокринский,**  
**С.И. Решетников,**  
**Н.А. Языков, Ю.В. Дубинин,**  
**А.Д. Симонов, В.А. Яковлев**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск

## Введение

Опыт внедрения в России установок с кипящим слоем пришелся на 40-е гг. XX столетия [1]. В настоящее время данная технология применяется как в химической промышленности — в процессах окисления, дегидрирования и крекинга [2], так и в энергетике — для сжигания топлив [3] и переработки отходов [4, 5]. Привлекательность проведения процессов в кипящем слое обусловлена его хорошими экологическими и технологическими характеристиками [6, 7]: существенным снижением эмиссий вредных веществ в атмосферу по сравнению с процессом сжигания в факельных топках, повышением коэффициента теплоотдачи, снижением температуры процесса, возможностью сжигать топлива, имеющие низкую калорийность и высокую влажность, возможностью существенно повысить эффективность сжигания топлива, возможностью совместного сжигания нескольких видов отходов или топлив и т.д.

Процесс сжигания твердых топлив в псевдоожиженном слое, как и горение в факельных печах, происходит в несколько этапов: нагрев частиц топлива с последующим выделением летучих соединений и догорание коксового остатка [5, 8, 9]. В случае проведения процесса на катализаторе, выделившиеся летучие соединения, включая газы ( $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  и др.), окисляются на его поверхности. На второй стадии, в процессе горения коксового остатка, образуются оксиды углерода —  $CO$  и  $CO_2$ , окисление монооксида углерода также происходит на поверхности катализатора [6].

Известно, что катализаторы, используемые в псевдоожиженном слое, подвергаются механическому и термическому воздействию, что обуславливает особые требования к их прочности, активности и стабильности. Наиболее перспективными для сжигания топлив в кипящем слое в настоящее время являются каталитические системы на основе оксидов переходных металлов [10–13]. Высокой активностью в реакции окисления монооксида углерода обладают катализаторы типа шпинелей на основе оксидов меди и хрома [14–17].

Целью настоящего исследования является изучение наблюдаемой кинетики в модельной реакции окисления  $CO$  на промышленном катализаторе в стационарных условиях и получение на основе экспериментальных данных количественной оценки наблюдаемых кинетических параметров с целью их дальнейшего использования при оптимизации работы реакторов кипящего слоя.

**Чуб О.В.** – канд. техн. наук, науч. сотрудник. Тел.: (383) 326-96-52.  
E-mail: [sumenk@catalysis.ru](mailto:sumenk@catalysis.ru)

**Мокринский В.В.** – ведущий технолог. Тел.: (383) 326-97-34.  
E-mail: [vvm@catalysis.ru](mailto:vvm@catalysis.ru)

**Решетников С.И.** – д-р хим. наук, руководитель группы.  
Тел.: (383) 326-93-70. E-mail: [reshet@catalysis.ru](mailto:reshet@catalysis.ru)

**Языков Н.А.** – канд. хим. наук, мл. науч. сотрудник. Тел.: (383) 326-96-52.  
E-mail: [yazykov@catalysis.ru](mailto:yazykov@catalysis.ru)

**Дубинин Ю.В.** – аспирант, мл. науч. сотрудник. Тел.: (383) 326-96-58.  
E-mail: [dubinin@catalysis.ru](mailto:dubinin@catalysis.ru)

**Симонов А.Д.** – канд. хим. наук, ведущий науч. сотрудник.  
Тел.: (383) 326-96-42. E-mail: [simonov@catalysis.ru](mailto:simonov@catalysis.ru)

**Яковлев В.А.** – д-р хим. наук, зав. лабораторией. Тел.: (383) 330-62-54.  
E-mail: [yakovlev@catalysis.ru](mailto:yakovlev@catalysis.ru)

## Экспериментальная часть

### Катализатор

Исследования проводили на промышленном катализаторе ЩКЗ-1 (оксидный алюмомеднохромовый, ТУ 2171-005-51444844—01) производства ООО «Щелковский катализаторный завод», который в настоящее время используется при сжигании топлива в реакторах кипящего слоя [12].

Определены основные физико-химические характеристики катализатора ЩКЗ-1. Площадь удельной поверхности катализатора, определенная по изотермам низкотемпературной адсорбции азота, полученным на установке ASAP-2400 фирмы Micromeritics, США, составила  $115 \text{ м}^2/\text{г}$ . Содержание активного компонента в катализаторе определялось рентгеноспектральным флуоресцентным методом на анализаторе ARL-Advant's (Швейцария) с Rh-анодом рентгеновской трубки. Катализатор содержит в своем составе в качестве активного компонента 6,5 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 3,5 %  $\text{CuO}$ . По результатам рентгенофазового анализа, проведенного на дифрактометре Bruker D8 Advanved 2011 (Германия) с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения, фазовый состав катализатора следующий:  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , шпинель  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  (следы),  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

### Условия проведения экспериментов

Эксперименты по окислению  $\text{CO}$  проводили в проточной каталитической установке с неподвижным слоем катализатора. Основные узлы установки (рис. 1):

- система подачи реакционной смеси, включающей масс-флоу-контроллеры фирмы MKS Instruments (USA) для поддержания заданного потока реакционных газов;
- проточный кварцевый реактор;
- печь (разогрев до  $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ ) фирмы Carbolite Ltd. (United Kingdom);
- регуляторы температуры (series 16A) фирмы Dwyer Instruments Inc. (USA) испарителя водяного пара, термостат соединительных линий и смесителя, обогреваемые трубки для подачи реакционной смеси на анализатор;
- ИК-фурье-анализатор фирмы MIDAC corporation (Irvine, California, USA) для анализа входного и отходящего реакционного потока парогазовой смеси.

Установка управляется от компьютера с помощью программно-аппаратного комплекса «Ката-

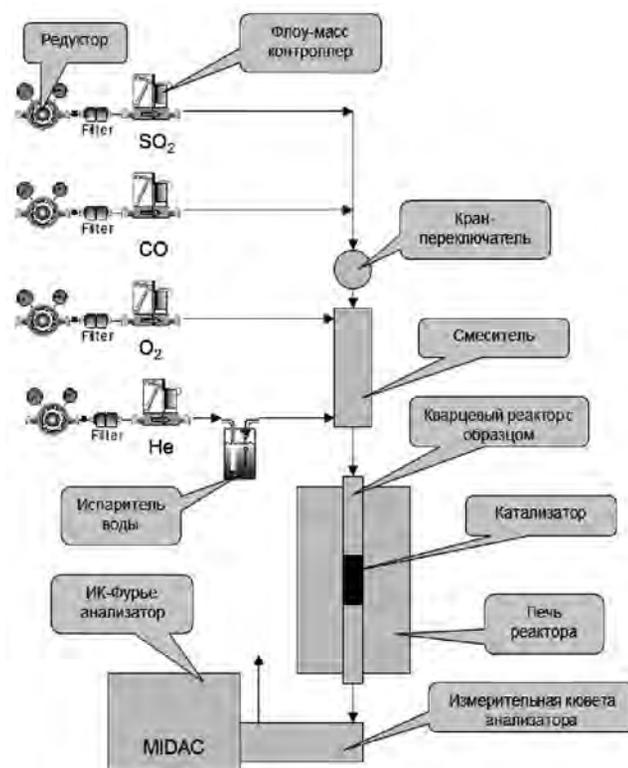


Рис. 1. Схема лабораторной установки для окисления  $\text{CO}$

на» и позволяет проводить непрерывную работу в автоматическом режиме подачи необходимых компонентов реакционной смеси и поддержания заданных температурных параметров каталитического процесса. Внешняя поверхность кварцевого реактора в зоне размещения катализатора снабжена термпарными карманами.

В ходе экспериментов образец катализатора объемом  $0,015 \text{ см}^3$  помещали в реактор, устанавливали суммарный поток реакционной смеси в  $240 \text{ см}^3/\text{мин}$ . Опыты проводили в диапазоне температур  $500\text{--}800 \text{ }^\circ\text{C}$ , шаг изменения температуры в каждом эксперименте составил  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ .

При моделировании состава экспериментальной смеси с целью его приближения к реальным условиям кипящего слоя были учтены следующие факты:

- окисление коксового остатка происходит значительно медленнее, чем окисление летучих органических веществ на катализаторе, в результате чего в реакционном объеме постоянно присутствуют частицы коксового остатка и монооксида углерода. Согласно данным работы [18], при  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  в реакционном объеме до 80,5 % углерода окисляется до  $\text{CO}$ , который затем окисляется до  $\text{CO}_2$  на катализаторе;

— одним из продуктов горения органических соединений в реакционном объеме являются пары воды, таким образом, окисление СО на катализаторе происходит в присутствии паров воды и кислорода;

— соотношение окислитель/топливо ( $\alpha$ ) в промышленных аппаратах каталитического сжигания топлив при максимальных нагрузках составляет 1,2.

Учитывая вышеперечисленные особенности окисления топлива в кипящем слое катализатора, эксперименты по окислению СО в модельных условиях проводили при избытке кислорода ( $\alpha = 1,2$ ) в присутствии паров воды. Для уменьшения влияния экзотермического эффекта окисления СО на получаемые результаты эксперименты проводили при низких концентрациях СО.

Таким образом, в реактор подавали смесь следующего состава: 5000 ppm СО, 3000 ppm  $O_2$ , 5 об.% паров  $H_2O$  в потоке Не.

## Результаты и их обсуждение

### Результаты экспериментов

Известно, что в присутствии паров воды при высоких температурах возможно протекание гомогенной реакции окисления СО с участием  $H_2O$  в газовой фазе по радикальному механизму [19]. Для определения температурного режима, при котором не происходит газофазного окисления СО, предварительно были проведены сравнительные эксперименты по окислению СО на сферических инертных носителях ( $Al_2O_3$  и  $SiO_2$ ) при наличии и в отсутствие паров воды (рис. 2). Результаты, полученные на оксиде кремния, свидетельствуют о том, что в отсутствие паров воды в смеси оксид кремния не проявляет значительной активности в отношении окисления СО вплоть до температуры 800 °С. При 800 °С степень превращения СО не превышает 5%. Однако при наличии паров воды в диапазоне температур 720—740 °С наблюдается резкое увеличение степени окисления СО, и при 800 °С степень превращения достигает 90%. Аналогичный результат был получен при наличии паров воды в экспериментах на сферическом оксиде алюминия. При температурах выше 740 °С кривые конверсии, полученные на обоих носителях, совпадают, что, по-видимому, связано с протеканием реакции окисления СО в газовой фазе с участием паров воды по радикальному механизму.

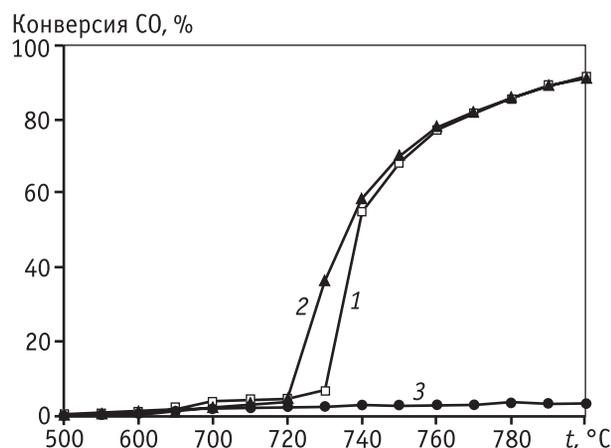


Рис. 2. Влияние температуры на конверсию СО в слое инертных материалов в присутствии и в отсутствие паров воды

1 –  $SiO_2$  с водой; 2 –  $Al_2O_3$  с водой; 3 –  $SiO_2$  без воды

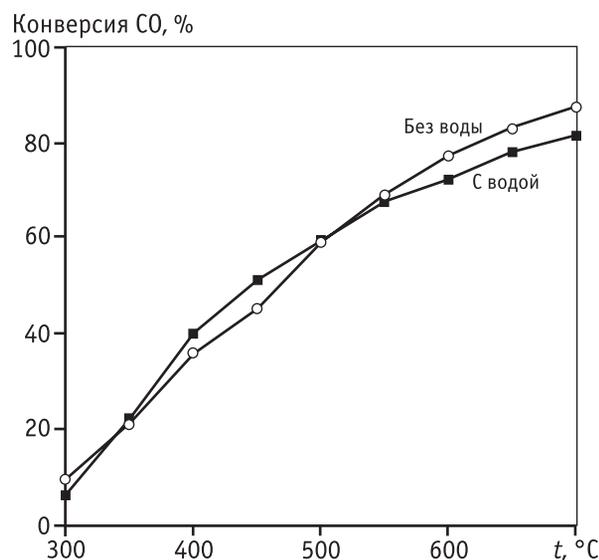
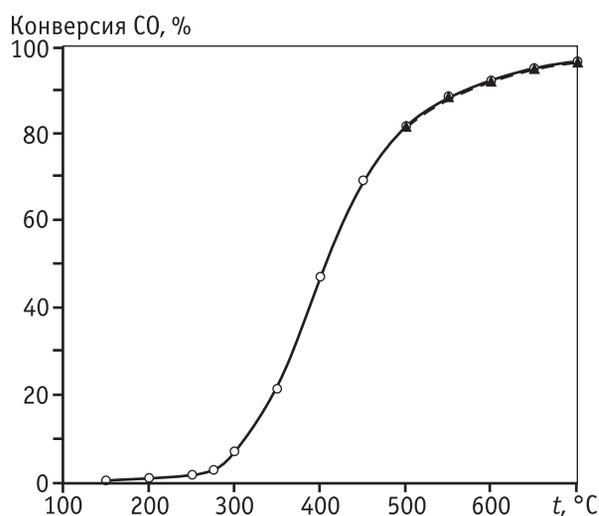


Рис. 3. Температурная зависимость конверсии СО на катализаторе ЩКЗ-1 при наличии и в отсутствие воды в реакционной смеси: ■ – 5000 ppm СО, 3000 ppm  $O_2$ , 5 %  $H_2O$ , Не-баланс; ○ – 5000 ppm СО, 3000 ppm  $O_2$ , Не-баланс

Также была проведена экспериментальная оценка влияния паров воды при каталитическом окислении СО при температурах ниже 700 °С (рис. 3). Полученные результаты показывают, что наличие паров воды в смеси не оказывает влияния на степень превращения СО.

Таким образом, для получения корректных кинетических данных окисление СО проводили при температурах ниже 700 °С.



**Рис. 4.** Температурная зависимость конверсии CO на катализаторе ЦКЗ-1 на фракциях, мм: 0,07–0,10 (○) и 0,10–0,25 (▲)

Для оценки кинетических параметров реакции были проведены эксперименты на фракциях катализатора размером зерна 0,07–0,10 и 0,10–0,25 мм, что позволило оценить влияние внутренней диффузии на наблюдаемую скорость реакции.

Зависимости конверсии CO от температуры реакции (рис. 4), показывают, что увеличение размера частиц катализатора не оказывает влияния на характер экспериментальной зависимости и степень превращения CO в интервале температур 500–700 °C. Этот факт подтверждает отсутствие влияния внутренней диффузии на суммарную скорость реакции для исследуемых частиц катализатора размером 0,07–0,25.

### Описание кинетики окисления CO

Полученные в настоящей работе экспериментальные кривые окисления CO имеют характерную S-образную форму. При обработке такого вида экспериментальных кривых для описания скорости исследуемой реакции часто используют уравнение Ленгмюра — Хиншельвуда. Данный вид зависимости учитывает ингибирование скорости реакции, обусловленное конкурентной адсорбцией на активных центрах катализатора монооксида углерода [16] и кислорода, который присутствует в смеси с CO в соотношении, близком к стехиометрическому. Кислород взаимодействует с адсорбированными молекулами CO с образованием диоксида углерода. Таким образом, выражение, описывающее скорость реакции, имеет следующий вид [19]:

$$W = \frac{kC_{CO}C_{O_2}}{(1 + KC_{CO})^2}. \quad (1)$$

Здесь  $C_{CO}$  и  $C_{O_2}$  — мольные доли монооксида углерода и кислорода соответственно в реакционной смеси, моль/моль;  $k$  — константа скорости как функция температуры,  $c^{-1}$ ;  $K$  — константа равновесия адсорбции/десорбции CO на активных центрах катализатора как функция температуры (—).

Теплота адсорбции составляет достаточно большую величину  $Q_{ads} = 140$  кДж/моль [21], поэтому при высокой температуре константа адсорбции не оказывает существенного влияния на протекание реакции. Для описания экспериментальных данных в этом случае используется кинетика первого порядка по CO [20], если кислород находится в достаточно большом избытке по отношению к CO.

В условиях рассматриваемого эксперимента реакция протекает при соотношении кислорода и монооксида углерода, близком к стехиометрическому (коэффициент избытка кислорода равен 1,2), поэтому учитывалось изменение концентрации кислорода в ходе протекания реакции. Известно, что в диапазоне температур 500–700 °C при практически полных конверсиях CO константа адсорбции ( $K$ ) пренебрежимо мала и не оказывает значимого влияния на скорость реакции, тогда произведение  $(KC_{CO}) \ll 1$  и выражение скорости реакции принимает вид:

$$W = kC_{CO}C_{O_2}. \quad (2)$$

Данное кинетическое уравнение было положено в основу математических расчетов. Для оценки кинетических параметров была принята простейшая модель реактора идеального вытеснения:

$$\frac{dC_{CO}}{dt} = kC_{CO}C_{O_2}, \quad (3)$$

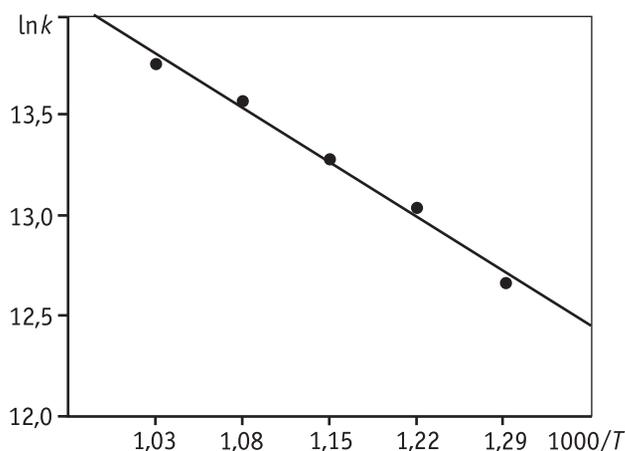
с граничными условиями:  $\tau = 0: C_{CO} = C_{CO}^0, C_{O_2} = C_{O_2}^0$ .

Здесь  $\tau$  — время контакта, с;  $C_{CO}^0, C_{O_2}^0$  — начальные и текущие ( $C_{CO}, C_{O_2}$ ) концентрации реагентов (мольные доли).

Дифференциальное уравнение (3) решалось методом Рунге—Кутты. Концентрация кислорода на каждом шаге интегрирования рассчитывалась через конверсию монооксида углерода  $X$ , по формуле

$$C_{O_2} = C_{O_2}^0 - 0,5C_{CO}^0X. \quad (4)$$

Константа скорости подбиралась таким образом, чтобы конверсия на выходе из реактора при фиксированной температуре была близка к экспериментальной.



**Рис. 5.** Аррениусовская зависимость константы скорости от температуры для окисления СО на катализаторе ЩКЗ-1: точки – эксперимент, линия – расчет

рованном времени контакта соответствовала экспериментальному значению.

На рис. 5 в аррениусовских координатах представлены экспериментальные данные (точки) и результаты расчетов (линия) для фракции 0,1–0,25 мм катализатора ЩКЗ-1. Из них получена оценка предэкспоненты константы скорости и энергии активации для катализатора ЩКЗ-1, которые составили:  $k_0 = 5,23 \cdot 10^7 \text{ c}^{-1}$ ,  $E = 32,8 \text{ кДж/моль}$ .

Соизмеримые значения энергии активации при окисления СО на катализаторах, содержащих в составе активного компонента оксид меди, были получены в работах: [17] —  $E_a = (46 \pm 6) \text{ кДж/моль}$ , [20] —  $E_a = 40,6 \text{ кДж/моль}$  и [21] —  $E_a = 50 \div 60 \text{ кДж/моль}$ .

## Заключение

В работе проведено экспериментальное исследование реакции окисления монооксида углерода на промышленном оксидном катализаторе ЩКЗ-1 в модельных условиях. Для данного катализатора по реакции первого порядка по СО и О<sub>2</sub> оценены кинетические параметры реакции: предэкспонента константы скорости и энергия активации. Показано, что рассчитанные на основе экспериментальных данных кинетические параметры согласуются с имеющимися в литературе значениями, полученными на аналогичных оксидных системах. Полученные данные предполагается использовать для оптимизации режимов работы реакторов кипящего слоя.

Работа выполнена в соответствии с Госконтрактом Минобрнауки РФ № 16.526.12.6012.

## Литература

1. Leckner Bo // Progress in Energy and Combustion Science. 1998. Vol. 24, P. 31–68.
2. Боресков Г.К. Катализ. Вопросы теории и практики. Избранные труды, Новосибирск: Наука, 1987. С. 452.
3. Simonov A.D, Yazykov N.A. et al. // Catalysis Today. 2000. Vol. 60. P. 139–145.
4. Werthner J., Ogada T. // Progress in Energy and Combustion Science. 1999. Vol. 25. P. 55–116.
5. Tarelho L.A.C., Neves D.S.F., Matos M.A.A. // Biomass and bioenergy. 2011. Vol. 35. P. 1511–1523.
6. Werther J., Saenger M. et al. // Progress in Energy and Combustion Science. 2000. Vol. 26. P. 1–27.
7. Симонов А.Д., Федоров И.А., Дубинин Ю.В., Языков Н.А., Яковлев В.А., Пармон В.Н. // Катализ в промышленности. 2012. № 3. С. 50–57.
8. Khan A.A., Jong W. et al. // Fuel processing technology. 2009. Vol. 90. P. 21–50.
9. Van de Velden M., Baeyens J. et al. // China Particuology. 2007. Vol. 5. P. 247–254.
10. Doggiali P., Kusaba H. et al. // Journal of Hazardous Materials. 2011. Vol. 186. P. 796–804.
11. Paldey S., Gedevanishvili S. et al. // Applied Catalysis B: Environmental. 2005. Vol. 56. P. 241–250.
12. Tomul F., Balci S. // Applied Clay Science. 2009. Vol. 43. P. 13–20.
13. Tyurkin Yu., Luzhkova E.N. et al. // Catalysis Today. 1997. Vol. 33. P. 191–197.
14. Xavier K.O., Abdul Rashid K.K., Sen B. // Studies in Surface Science and Catalysis. 1998. Vol. 113. P. 821–828.
15. Xanthopoulou G., Vekinis G. // Applied Catalysis B: Environmental. 1998. Vol. 19. P. 37–44.
16. Chien Chin-Cheng, Chuang Wen-Po, Huang Ta-Jen // Applied Catalysis A: General. 1995. Vol. 131. P. 73–87.
17. Dekker F. H. M., Klopper G. et al. // Chemical Engineering Science. 1994. Vol. 49. № 24A. P. 4375–4390.
18. Реакции углерода с газами. Под ред. Е.С. Головиной. М.: Издательство иностранной литературы, 1963.
19. Померанцев В.В., Арефьев К.М., Ахмедов Д.Б., Коновач М.Н., Корчунов Ю.Н., Рундыгин Ю.А., Шагалов С.Л., Шестаков С.М. Основы практической теории горения. Л.: Энергоатомиздат, 1986.
20. Duprat F. // Chemical Engineering Science. 2002. Vol. 57. P. 901–911.
21. Avgouropoulos G., Ioannides T. // Chem. Eng. Journal. 2011. Vol. 176–177. P. 14–21.
22. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1986. С. 142.