

УДК 544.2:519.8

С.О. Примиська, Ю.О. Безносик,
Г.О. Статюха, В.П. Решетіловський

ДОСЛІДЖЕННЯ І МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ АДСОРБЦІЇ/ДЕСОРБЦІЇ ОКСИДІВ АЗОТУ НА ЦЕОЛІТАХ

Вступ

Неухильне збільшення витрати палива як у самій енергетиці, так і в різних галузях промисловості і на транспорті приводить до зростання об'єму шкідливих речовин, що надходять в атмосферу. Рівень забрудненості міст значно перевищує допустимі норми за рахунок вихлопних газів автомобільного транспорту. На сьогодні промислові установки з очищення димових газів діють в Японії, Німеччині, США [1]. В Україні ж не на одній з ТЕС не проводиться глибоке очищення газових викидів і, тим більше, не здійснюється на практиці очищення вихлопних газів автотранспорту. Такий процес очищення може ґрунтуватися на адсорбційному, абсорбційному і каталітичному методах [2, 3]. Найбільш ефективним і економічним інструментом знешкодження забруднювальних речовин до рівня гранично допустимих концентрацій є адсорбційні методи [4, 5].

Постановка задачі

Адсорбційні процеси піддаються найбільш складному математичному опису внаслідок великого різноманіття кінетичних факторів, що супроводжують дифузію сорбату в макро-, мезо- і мікропорах сорбенту і необхідністю врахування специфічних характеристик як самого сорбенту (наприклад, склад і властивості активних центрів, умови регенерації), так і особливостей взаємодії в конкретній системі адсорбент–адсорбат і на стадії адсорбції, і на стадії регенерації. У зв'язку з цим становить інтерес розробка математичної моделі динаміки адсорбції/десорбції оксидів азоту на цеолітах.

Експериментальне дослідження

Адсорбційний матеріал. Цеоліти, що містять значну кількість катіонів, здатні ефективно і селективно вилучати різні іони з газів, забезпечувати їх концентрацію. Цеоліти адсорбують лише ті молекули, критичний діаметр яких відповідає розмірам каналів структур каркаса. Дрібні розміри каналів зумовлюють здатність цеолітів до різко вираженої вибіркової адсорбції. Для оцінки можливості адсорбції молекул цеолітами використовують газокінетичний діаметр, зумовлений молекулярними властивостями речовин. Вибіркова адсорбція на цеолітах можлива і тоді, коли молекули всіх

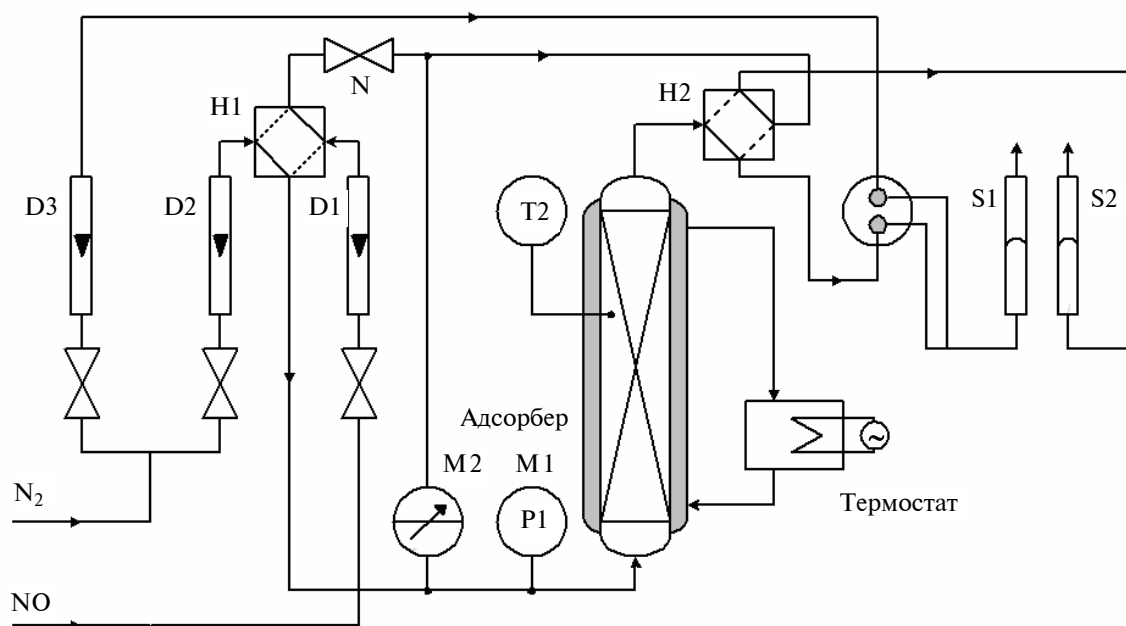


Рис. 1. Схематичне зображення експериментального устаткування: D1–D3 – витратоміри; S1, S2 – вимірювачі витрати потоку мильних пазирів; H1, H2 – крани; T1 – термопара; M1, M2 – манометри; N – голчастий вентиль

компонентів суміші досить малі і вільно проникають в адсорбційний простір. За інших умов обмінні катіони є адсорбційними центрами і визначають специфіку взаємодії при адсорбції на цеолітах молекул різної будови та електронної структури. Змінюючи природу та розмір обмінного катіона, можна підсилити чи послабити енергію адсорбції. Крім взаємодії з позитивним зарядом катіонів, молекула адсорбату отримує сильний дисперсійний вплив з боку інших атомів, що утворюють стінки каналів цеоліту. Одне з важливих питань адсорбційної взаємодії на цеолітах – з'ясування природи активних центрів. Так, для видалення оксидів азоту доцільно використовувати синтетичні цеоліти X-типу: 13X та LiLSX (виробництва Süd-Chemie Zeolites GmbH) [6, 7].

Експериментальне устаткування. Газу NO, N₂ в процесах адсорбції/десорбції подавали на вхід адсорбера (скляний реактор довжиною 360 мм та внутрішнім діаметром 12 мм), завантаженого цеолітом масою 35 г. Протягом одного експерименту температуру в адсорбері підтримували постійною. Поворотом крана Н1 здійснювали перехід між адсорбцією/десорбцією. Значення витрати газу встановлювали на витратомірах D1, D2 відповідно для процесу адсорбції/десорбції, за допомогою вимірювачів S1, S2 здійснювали її калібрування. Значення концентрації оксидів азоту в адсорбері протягом експерименту визначали за допомогою мас-спектрометра, підключеного до установки (рис. 1).

Результати експериментального дослідження

Експериментальне дослідження проводили при постійній температурі та витраті газу протягом одного експерименту. Відповідно для кожного наступного експерименту встановлювали нове значення температури (298, 303, ..., 323 °C) та витрати газу ($5 \cdot 10^{-3}$ м³/год, $10 \cdot 10^{-3}$ м³/год, $15 \cdot 10^{-3}$ м³/год). Відносну концентрацію оксидів азоту отримували за показаннями мас-спектрометра кожні дві секунди.

На рис. 2–5 спостерігаємо зменшення часу насичення адсорбенту та зменшення кута нахилу характеристичних кривих при збільшенні температури та витраті газу, тобто процес адсорбції/десорбції прискорюється при збільшенні температури та витраті газу. При зростанні температури більше за 308 °C процес прискорюється незначно, тому оптимальною температурою проведення даного процесу можна

вважати 303–308 °C. Характеристичні криві мають прямокутну форму за рахунок того, що адсорбційне поле в цеолітах поширюється на весь внутрішній об'єм. Розміри мікропор становлять всього кілька молекулярних діаметрів, в результаті чого потенціальні поля протилежних стінок перекриваються. Кут нахилу адсорбційної та десорбційної гілки майже одна-

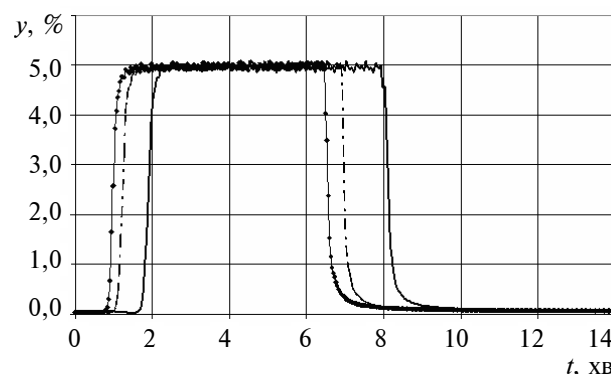


Рис. 2. Залежність концентрації NO в адсорбері з часом на цеоліті 13X при зміні температури, К: — 298; — — — 308; —◆— 318

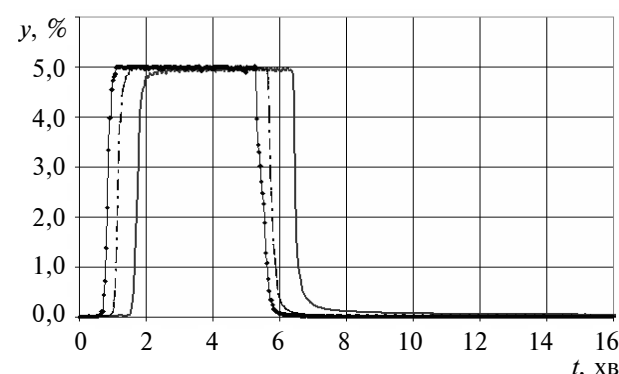


Рис. 3. Залежність концентрації NO в адсорбері з часом на цеоліті LiLSX при зміні температури, К: — 298; — — — 308; —◆— 318

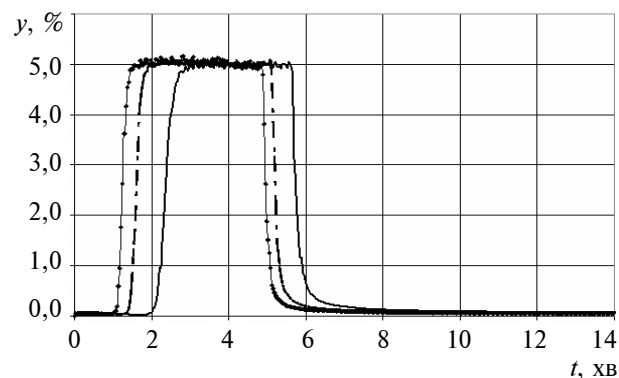


Рис. 4. Залежність концентрації NO в адсорбері з часом на цеоліті 13X при зміні витрати газу, м³/год: — 5·10⁻³; — — — 10·10⁻³; —◆— 15·10⁻³

ковий, що підтверджує зворотність процесу адсорбції/десорбції на цеолітах. Також із наведених рисунків видно, що поглинання оксидів азоту адсорбентом майже 100 % (значення $y = 5$ % відповідає 100 %-му поглинанню адсорбату).

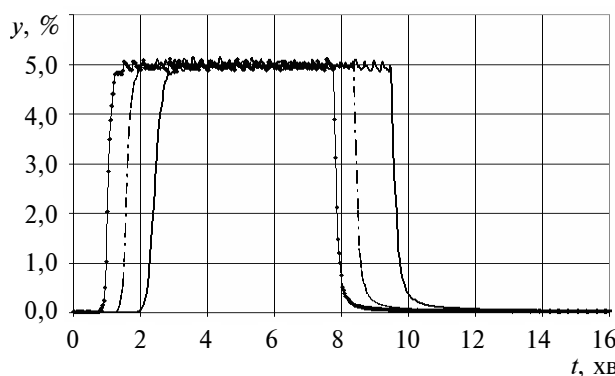


Рис. 5. Залежність концентрації NO в адсорбері з часом на цеоліті LiLSX при зміні витрати газу, м³/год: — — 5·10⁻³; - - - 10·10⁻³; —◆— 15·10⁻³

Моделювання

Математичне моделювання досліджуваних процесів — важливий інструмент у розробці та впровадженні нового технологічного обладнання за рахунок зменшення економічних та енергетичних витрат при проведенні процесу за оптимальних умов.

Для побудови ефективної математичної моделі необхідно: ретельно проаналізувати реальний об'єкт, процес чи систему; виділити найбільш істотні характеристики та властивості; визначити змінні (параметри, значення яких впливають на характер протікання процесу); описати залежність основних властивостей об'єкта, процесу від значень змінних за допомогою математичних співвідношень [8, 9].

Для математичного опису процесу адсорбції оксидів азоту на цеолітах запропоновано математичну модель, побудовану на основі рівнянь матеріального балансу i -го шару по твердій і газовій фазах (1, 2) [4] з використанням рівняння для розрахунку поглинальної здатності адсорбенту [10] в припущенні, що процес адсорбції/десорбції — ізотермічний, залежність ступеня адсорбції від молярної частки компонента є лінійна, дифузія речовин незначна, газовий потік через усі канали однаковий, дезактивація адсорбенту під час експерименту відсутня.

Ступінь адсорбції визначали за рівнянням, виведеним для диференціального реактора [11]:

$$r_i = \frac{F(y_{\text{вх}} - y_{\text{вих}})P_t}{RTw}, \quad (1)$$

де r_i — ступінь адсорбції, кмоль/(с·кг); F — об'ємна витрата газу, м³/год; R — газова стала, Па·м³/(кмоль·К); M_{NO} — молярна маса NO, кг/моль; T — температура, К; $y_{\text{вх}} = P_{\text{вх}}/P_t$, $y_{\text{вих}} = P_{\text{вих}}/P_t$ — вхідна і вихідна молярні частки адсорбату; $P_{\text{вх}}, P_{\text{вих}}$ — парціальний тиск адсорбату на вході і виході, Па; P_t — загальний тиск, Па; w — маса адсорбенту, кг.

Насадку було поділено на N шарів і прийнято, що розподіл молярної частки (концентрації) NO по довжині шару лінійний, звідси матеріальний баланс на i -му шарі має вигляд:

по газовій фазі

$$\frac{dy_{\text{вих}i}}{dt} = \frac{2RT}{\varepsilon V_i P_t} \left\{ \frac{FP_t}{RT} (y_{\text{вх}i} - y_{\text{вих}i}) - k \bar{y}_i \theta_{V,i} q_0 w_i \right\}; \quad (2)$$

по твердій фазі

$$\theta_{V,i} = y_{\text{вх}i} \frac{dF}{dt} \frac{P_t M_{\text{NO}}}{RT} \left(t_h - \sum_0^{t_i \leq t_h} \frac{\bar{y}_i}{y_{\text{вх}i}} dt \right), \quad (3)$$

де $\bar{y}_i = (y_{\text{вх}i} - y_{\text{вих}i})/2$ — середня молярна частка газу на i -му шарі; k — константа адсорбції, с⁻¹; $\theta_v = (q_0 - q)/q_0$ — адсорбційна здатність; q — кількість адсорбованого NO на одиницю маси адсорбенту, кмоль/кг; q_0 — поглинена кількість адсорбованого NO на одиницю маси адсорбенту, кмоль/кг; t_h — час насичення адсорбенту, год; V — об'єм насадки, м³; w — маса насадки, кг; N — кількість шарів; $V_i = V/N$ — об'єм шару, м³; $w_i = w/N$ — маса шару, кг.

При початкових умовах

$$t = 0, y_{\text{вих}i}(0) = 0, \theta_{V,i}(0) = 1 \quad (4)$$

і при врахуванні прийнятих вище припущень математична модель набуде вигляду

$$\frac{dy_{\text{вих}i}}{dt} = \frac{2RT}{\varepsilon V_i P_t} \left[\frac{FP_t}{RT} (y_{\text{вх}i} - y_{\text{вих}i}) - k \bar{y}_i \theta_{V,i} q_0 w_i \right], \quad (5)$$

$$\theta_{V,i} = y_{\text{вх}i} \frac{dF}{dt} \frac{P_t M_{\text{NO}}}{RT} \left(t_h - \sum_0^{t_i \leq t_h} \frac{\bar{y}_i}{y_{\text{вх}i}} dt \right).$$

Порівняння експериментальних даних з даними, отриманими за моделлю

Адекватність моделі даним, отриманим у результаті проведення експериментів (рис. 6, 7), здійснювали за критерієм Кохрена, розрахо-

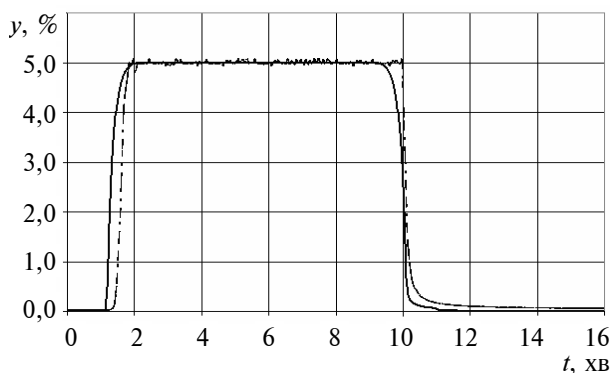


Рис. 6. Залежність концентрації NO в адсорбері з часом при температурі 298 К і витраті газового потоку $10 \cdot 10^{-3}$ м³/год на цеоліті 13X: — — — експеримент; — модель

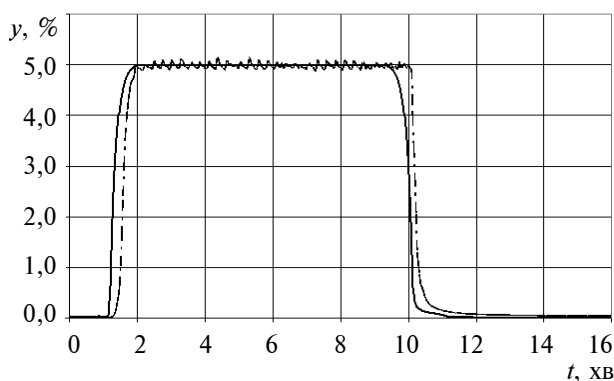


Рис. 7. Залежність концентрації NO в адсорбері з часом при температурі 298 К і витраті газового потоку $10 \cdot 10^{-3}$ м³/год на цеоліті LiLSX: — — — експеримент; — модель

ване значення якого виявилось значно менше теоретичного (для цеоліту 13 X $G_p = 0,07665 < G_T(0,05, 1, 60) = 0,1737$, для цеоліту LiLSX $G_p = 0,07616 < G_T(0,05, 1, 60) = 0,1737$). Таким чином, запропонована модель адекватно описує динаміку процесу адсорбції/десорбції монооксиду азоту на цеоліті і її можна використовувати при удосконаленні та розробці нового обладнання очищення газів від шкідливих речовин.

Висновки

В останні роки ми особливо гостро відчули, що немає нічого важливішого для суспільства, ніж здорове навколишнє середовище. Наукове дослідження очищення повітряного шару від шкідливих речовин — складна й цікава діяльність. Математичні методи в ній дають можливість одержати практично важливі результати, уникнути значних труднощів і витрат при проведенні експериментів у реальному житті. Так, в результаті дослідження було визначено, що процес адсорбції/десорбції оксидів азоту ефективно протікає на синтетичних цеолітах X-типу (досягається майже 100 %-го поглинання оксидів азоту адсорбентом), та отримано оптимальні умови проведення процесу: температура 298 К, витрата газу — максимальна. Модель адекватно описує досліджуваний процес і її можна використати на практиці при розробці й удосконаленні устаткування для очищення відкидних газів. Даний метод і модель є перспективними методами очистки відкидних газів від оксидів азоту за рахунок 100 %-ного видалення шкідливих речовин при мінімальних енергетичних та економічних витратах.

С.А. Примиска, Ю.А. Безносик, Г.А. Статюха,
В.П. Решетиловский

ИССЛЕДОВАНИЕ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ АДсорбЦИИ/ДЕсорбЦИИ оксидов азота на цеолитах

Представлены результаты экспериментальных исследований процесса адсорбции/десорбции оксидов азота из газового потока на синтетическом цеолите X-типа. Получено, что поглощающая способность исследуемого цеолита составляет 100 %, что свидетельствует о полном удалении

S.O. Prymyska, Yu.O. Beznosyk, G.O. Statyukha,
V.P. Reshetilowski

RESEARCHING AND DESIGNING OF PROCESSES ADSORPTION/DESORPTION OF NITROGEN OXIDES ON THE ZEOLITES

The paper under study reports on the research results of the adsorption/desorption process of nitrogen oxides from a gas stream on the synthetic zeolites of X-type. We demonstrate the adsorption ability of the probed zeolites is 100 %, which testifies the complete removal of nitrogen oxides from a gas

окислов азота из газового потока. Приведена математическая модель исследуемого процесса, определены оптимальные условия и параметры процесса и доказана ее адекватность. Полученные результаты показывают целесообразность применения метода и его математического описания на практике.

stream. We present the mathematical model of the probed process, determine the process' optimum terms and parameters and illustrate the model's adequacy. The research results demonstrate the mathematical description and appropriateness of practical application of the proposed method.

1. Матрос Ю.Ш., Носков А.С., Чумаченко В.А. Каталитическое обезвреживание отходящих газов промышленных производств. — Новосибирск: Наука, 1991. — 224 с.
2. Сигал И.Я., Славин В.И., Шило В.В. Очистка промышленных выбросов в атмосферу от оксидов серы и азота: Обзор мирового опыта работы по очистке дымовых газов в 80–90-е годы. — Харьков: РИП “Оригинал”, 1995. — 144 с.
3. Толмачев А.М., Трубников О.И., Годовиков И.А., Кузнецова Т.А. Банк данных по адсорбции. Физико-химические характеристики адсорбции паров на цеолитах // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. — 2001. — 42, № 4. — С. 247–251.
4. Примиська С.О., Статюха Г.О., Безносик Ю.О., Решетилівський В.П. Комп’ютерне моделювання адсорбційних процесів очистки газів від оксидів азоту на цеолітах // Наукові вісті НТУУ “КПІ”. — 2007. — № 3. — С. 144–149.
5. Despres J., Koebel M., Krocher O., Elsener M. et al. Adsorption and desorption of NO and NO₂ on Cu-ZSM-5 // Microporous and Mesoporous Materials. — 2003. — N 58. — P. 175–183.
6. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. — М.: Мир, 1976. — 782 с.
7. Химия цеолитов и катализ на цеолитах / Под ред. Дж. Рабо. — М.: Мир, 1980. — Т. 1. — 506 с.; Т. 2. — 422 с.
8. Машутин В.Ю. Квантово-химическое моделирование адсорбции и каталитической конверсии монооксидов углерода и азота на гидроксидах и оксидах меди, купратах скандия, иттрия и лантана: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. — Новомосковск, 2005. — 85 с.
9. Александрович И.П. Кинетические модели адсорбции и десорбции одноатомного газа поверхностью твердых тел: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. — Екатеринбург, 1996. — 76 с.
10. Reschetilowski W. Technisch-Chemisches Praktikum. — WILEY-VCH Verlag GmbH. — 2002. — P. 120–131.
11. Fujita S., Terunuma H., Nakamura M. Mechanisms of Methanation of CO and CO₂ over Ni // Ind. Eng. Chem. Res. — 1991. — P. 1146–1151.

Рекомендована Радою
інженерно-хімічного факультету
НТУУ “КПІ”

Надійшла до редакції
12 червня 2008 року