

Кінетичні параметри процесу очищення димових газів від монооксиду вуглецю на оксидно-марганцевому каталізаторі на основі цеоліту

О. І. Іваненко, А. І. Трипольський, О. П. Хохотва, П. Є. Стрижак,
С. В. Лелека, І. О. Мікульонок

Одержано модифікований MnO_2 кліноптилоліт шляхом використання доступної цеолітової породи Сокирницького родовища (Хустський район Закарпатської області, Україна) при застосуванні простої методики змішування розчинів, що містять окремо Mn^{2+} та MnO_4^- . Визначено, що загальний вміст марганцю в повітряно-сухому модифікованому термонеобробленому кліноптилоліті склав 11,42 мг/г, що в перерахунку на MnO_2 становить 1,8 %.

Досліджено структурні характеристики, а саме, розподіл пор за розміром та питому поверхню як основну базову характеристику каталізатора, які були отримані з ізотерм низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту. Вказані дослідження необхідні для визначення лімітуючої стадії окислення CO.

Визначено, що кінетика процесу окислення описується рівнянням першого порядку. На основі отриманих характеристик каталізатора було розраховано кінетичні параметри процесу, а саме, ефективну та істинну константи швидкості та енергія активації, що становить 31 кДж/моль. Доведено, що реакція окислення монооксиду вуглецю на оксидно-марганцевому каталізаторі перебігає у внутрішньо-дифузійному режимі. Це дозволяє, використовуючи критеріальні залежності, а саме, критерій Карберрі, що становить менше 0,05, стверджувати, що реакція не лімітується дифузією CO з газового потоку до зовнішньої поверхні каталізатора. Показано, що транспорт молекул монооксиду вуглецю всередині гранул каталізатора протікає в Кнудсеновському режимі.

Одержаний науковий результат у вигляді отримання кінетичного опису процесу каталітичного окислення монооксиду вуглецю киснем повітря на оксидно-марганцевому каталізаторі на основі цеоліту є цікавим з теоретичної точки зору. З практичної точки зору розраховані кінетичні параметри вказаного процесу дозволяють провести розрахунок каталітичного реактора окислення CO.

Ключові слова: монооксид вуглецю, кінетика окислення, структурні параметри, діоксид марганцю, цеоліт, кліноптилоліт.

1. Вступ

Монооксид вуглецю відноситься до одного з пріоритетних забруднювачів навколишнього середовища. В середньому, газові викиди нафтохімічних [1], металургійних та електротермічних виробництв в печах для випалювання [2] та печах графітації електродної продукції [3] можуть містити до 20 % CO.

З екологічної точки зору CO – високотоксичний газ, небезпечний для життя, який призводить до гіпоксії, задухи і раптової смерті [4]. Отруєння CO становить найбільшу частку зареєстрованих інтоксикацій отруйними газами в світі

в випадках, не пов'язаних з пожежею. Однак СО також є сировиною для виробництва метанолу, який, в свою чергу, використовується для виробництва багатьох хімічних сполук, цінних для життя людини, таких як пластмаси, автомобільне паливо тощо [5].

Одними з найбільш ефективних методів захисту повітряного середовища є каталітичні процеси. Тому розробка та створення оксидно-металевої каталітичної системи на основі цеоліту, призначеної для процесів окислення монооксиду вуглецю димових газів, є актуальною. Експериментально визначені кінетичні параметри процесу можуть бути використані для подальшого розрахунку каталітичного реактора очищення димових газів від СО.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Відомо, що в світі монооксид вуглецю щорічно викидається в атмосферу в результаті антропогенної діяльності людини у кількості 350–600 млн. т [4], проте на рівні промислових виробництв практично не введені методи санітарної очистки відхідних промислових газів від цього компонента.

За даними Державної статистичної служби [6], наприклад, в Україні в 2019 р. стаціонарними джерелами було викинуто в повітря 748,4 тис. т монооксиду вуглецю. Найбільша кількість монооксиду вуглецю спостерігається на індустріально розвинених територіях з високою концентрацією видобувних і обробних підприємств. Наприклад, в Запорізькій області підвищене техногенне навантаження на повітря формується не тільки через значну кількість екологічно небезпечних об'єктів критичної інфраструктури України, але в зв'язку з неефективною роботою газоочисних споруд [7]. Зокрема, скупчення в м. Запоріжжя промислових підприємств, таких як ПАТ «Запоріжсталь», АТ «Запорізький завод феросплавів», ПрАТ «Український графіт», ПАТ «Запоріжжюкс» та ін. привело до утворення території значного техногенного впливу. В складі викидів цих підприємств частка монооксиду вуглецю досягає 40–80 % [8]. З метою підвищення екологічної безпеки підприємств, що відносяться до об'єктів критичної інфраструктури, необхідно розробляти заходи щодо зменшення викидів монооксиду вуглецю.

Показано, що винятком зниження емісії СО в повітряне середовище є тільки очищення автомобільних вихлопних газів методом каталітичного окислення СО [9]. Це найбільш результативний і найдорожчий метод боротьби з монооксидом вуглецю. Невирішеними в області знешкодження димових газів промислових підприємств залишились питання, пов'язані з вартістю та пропускну здатністю каталізаторів. Наприклад, каталізатор, який використовується для очищення вихлопних газів автомобілів від СО, містить дорогоцінні метали, такі як паладій, платину, родій [10, 11]. Однак обладнання з каталізатором на основі благородних металів має високу вартість, низьку пропускну здатність, тому з цих причин не може задовільнити потреби великих підприємств.

Варіантом подолання вказаних перешкод є використання оксидно-металевих каталізаторів. Оксиди металів можуть бути застосовані як в чистому вигляді у формі порошку [12, 13], так і нанесені на гранульований мінеральний носій, наприклад, цеоліт. Саме такий підхід використаний в роботі [14, 15]. Крім благородних металів, в ряду оксидів перехідних металів високу каталітичну активність в про-

цесах окислення CO проявляють оксиди кобальту [16] і марганцю [17, 18]. Широке застосування для окислення CO знайшли оксиди марганцю в складі гопкаліту 60 % MnO_2 , 40 % CuO або 70 % MnO_2 , 30 % CuO [17]. Як стверджують автори [18], найвища ступінь перетворення монооксиду вуглецю забезпечується при використанні оксидно-мідно-марганцевого каталізатора 30:70. Проте більшість переваг для застосування має оксидно-марганцевий каталізатор на основі кліноптилоліту, оскільки його можна отримувати з відпрацьованих сорбентів очищення марганцевмісної природної води [18]. У випадку кобальту, найбільш активним оксидом є шпінель Co_3O_4 , в якій кобальт присутній у двох валентних станах (+2 і +3). Аналогічно, оксиди марганцю існують у вигляді ряду стехіометричних і нестехіометричних фаз (MnO , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , Mn_5O_8 і MnO_2), у яких валентність марганцю змінюється з +2 до +4 [19–21]. За даними публікацій [22, 23], в ряду оксидів марганцю каталітично-окислювальна активність зростає зі зростанням валентності марганцю. Оксиди марганцю є структурно гнучкими і можуть переходити з однієї форми в іншу при нагріванні [24]. Оскільки розробка каталітичних систем призначена для застосування на підприємствах України, то виробництво ефективних каталізаторів повинно базуватись на доступній сировині. Тому в якості активного компонента було вибрано оксиди марганцю, а в якості носія – природний цеоліт. Як стверджують автори [25], в якості природного цеоліту є доцільним використання кліноптилоліту цеолітової породи Сокирницького родовища. Даний природний матеріал має, порівняно з іншими носіями, такі переваги як дешевизна, доступність, високі експлуатаційні характеристики та наявність в достатній кількості в Україні.

3. Мета і задачі дослідження

Метою роботи є дослідження впливу структурних властивостей оксидно-марганцевого каталізатора на основі природного цеоліту на кінетичні параметри процесу каталітичного окислення монооксиду вуглецю киснем повітря. Це дасть можливість провести розрахунок каталітичного реактора окислення CO.

Для досягнення мети бути поставлені такі завдання:

- одержати модифікований MnO_2 кліноптилоліт, використовуючи цеолітову породу Сокирницького родовища;
- вивчити кінетичні особливості процесу окислення монооксиду вуглецю киснем повітря в присутності оксидно-марганцевого каталізатора на основі цеоліту.

4. Методика дослідження властивостей оксидно-марганцевого каталізатора та кінетики процесу каталітичного окислення монооксиду вуглецю

Для одержання модифікованого MnO_2 кліноптилоліту використовували цеолітову породу Сокирницького родовища з фракцією 3-5-8 мм і хімічним складом, заявленим підприємством виробником (мас. %): SiO_2 – 71,5; Al_2O_3 – 13,1; Fe_2O_3 – 0,9; TiO_2 – 0,5; CaO – 3,44; MgO – 0,68; K_2O+Na_2O – 3,03.

Одержання оксидно-марганцевого каталізатора на основі цеоліту відбувалося за наступною методикою. Спочатку наважку природного цеоліту масою 150 г на 1 год приводили в контакт зі 150 см^3 0,475М розчину $MnCl_2$. Потім ро-

зчин $MnCl_2$ декантовували і цеоліт протягом 24 годин обробляли 0,316М розчином $KMnO_4$.

Після модифікування зразок цеоліту відмивався від слабозакріплених на поверхні продуктів модифікації дистильованою водою та витримувався в нормальних умовах до повітряносухого стану. Частину одержаного сухого препарату поміщали в муфельну піч і витримували при $450\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 2-х годин для вивчення впливу помірно підвищених температур на структурні характеристики носія каталізатора.

Вміст MnO_2 в модифікованому кліноптилоліті визначали наступним чином. Точнозважену наважку зразку обробляли 1М розчином H_2SO_4 з додаванням Na_2SO_3 при нагріванні для відновлення $Mn(IV)$ до водорозчинного стану $Mn(II)$. Концентрацію Mn^{2+} , що перейшла у фазу розчину, вимірювали атомно-абсорбційним методом за допомогою спектрофотометру AAS-1N (Німеччина) [26].

Структурні параметри зразків модифікованого MnO_2 кліноптилоліту (без термообробки та після термообробки за температури $450\text{ }^\circ\text{C}$ на протязі 2 год) визначалися низькотемпературними методами адсорбції/десорбції азоту. Для цього зразки подрібнювали до отримання зерна діаметром 0,5–1 мм, промивали дистильованою водою і сушили за кімнатної температури на повітрі ($25\text{ }^\circ\text{C}$, відносна вологість повітря 45 %). Підготовку зразків здійснювали шляхом їх дегазації азотом за температури $150\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 6 год. Питома поверхня і розподіл пор за розміром були розраховані за допомогою адсорбційних даних, отриманих з використанням сорбтометру Nova Quntachrome 4200e (США) за температури ($-196\text{ }^\circ\text{C}$) [18].

Дослідження процесу окислення CO проводили на установці (рис. 1), яка включає термокамеру 8, що складається з металевої трубки з нержавіючої сталі 9 та керамічної трубки 10 з нагрівальним елементом 11. В термокамері 8 за допомогою термопар 12 та термореле 14 підтримується за допомогою елемента 11 задана температура. Зразок каталізатору з розміром зерна 3-5-8 мм в циліндричному контейнері 13 поміщали в металеву трубку 9. Розміри контейнеру склали: висота 160 мм, діаметр 56 мм. Контейнер з каталізатором висотою 55 мм вставляли в трубку 9 таким чином, щоб виключити проходження газової суміші повз каталізатор.

Експериментальне дослідження реакції окислення монооксиду вуглецю молекулярним киснем проводили в проточній установці при атмосферному тиску. У процесі нагрівання постійно контролювали склад газової суміші на вході та виході з термокамери. Концентрацію продуктів реакції аналізували за допомогою газоаналізатора VARIO PLUS industrial analyzer MRU air fair. Діапазон вимірювань мольних часток газів в суміші у використовуваному газоаналізаторі складає: CO – від 0 до 10 % з межею допустимої абсолютної похибки $\pm 0,02\text{ }%$, O_2 – від 0 до 21,0 % з межею допустимої абсолютної похибки $\pm 0,2\text{ }%$. Процес проводили за різної об'ємної швидкості газового потоку, з постійною концентрацією реагентів CO і O_2 , рівній 2 і 20 об. % відповідно. Швидкість реакції відносили до насипного об'єму каталізатора. Каталізатор досліджували в однакових умовах в інтервалі температур $200\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$.

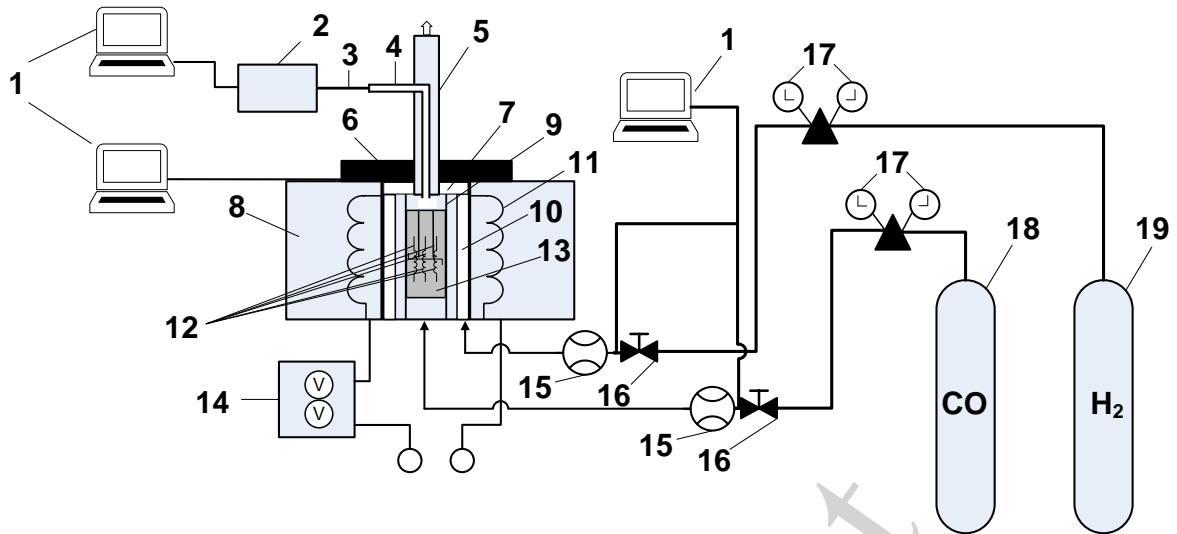


Рис. 1. Схема лабораторної установки для вивчення процесів каталітичного окислення монооксиду вуглецю: 1 – цифровий інтерфейс вимірювань; 2 – газоаналізатор VARIO PLUS industrial analyzer MRU air fair; 3 – газовідбірник газоаналізатора; 4 – трубка для відбору газової суміші з камери в газоаналізатор; 5 – відведення газової суміші; 6 – металева прокладка; 7 – азбестова прокладка; 8 – термокамера; 9 – трубка із нержавіючої сталі; 10 – керамічна трубка; 11 – нагрівальний елемент; 12 – термопари; 13 – контейнер для каталізатора із сітки з нержавіючої сталі; 14 – регулятор температури; 15 – газові витратоміри; 16 – регулюючі клапани; 17 – редуктори; 18 – балон із монооксидом вуглецю; 19 – балон із азотом

Каталітичну активність зразків у реакції окислення монооксиду вуглецю характеризували конверсією CO до CO₂ і питомою швидкістю протікання реакції.

Конверсію монооксиду вуглецю розраховували за формулою:

$$X_{\text{CO}} = \frac{C_{\text{CO}}^{\text{in}} - C_{\text{CO}}^{\text{out}}}{C_{\text{CO}}^{\text{in}}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

де $C_{\text{CO}}^{\text{in}}$ – мольна частка CO на вході в реактор, $C_{\text{CO}}^{\text{out}}$ – мольна частка CO на виході з реактора.

Енергію активації (E_a) реакції окислення CO розраховували за рівнянням Арреніуса.

5. Одержання модифікованого MnO₂ кліноптилоліту при використанні цеолітової породи Сокирницького родовища

Для розрахунку Кнудсенівської дифузії необхідно враховувати розподіл пор за розміром для термообробленого каталізатора, який отримали з ізотерм адсорбції-десорбції, та питому поверхню як основну базову характеристику каталізатора.

Загальний вміст марганцю в повітряно-сухому модифікованому термонеобробленому зразку кліноптилоліту склав 11,42 мг/г, що в перерахунку на MnO_2 становить 1,8 %. Таким чином, утворення оксидно-марганцевого шару на поверхні цеоліту-кліноптилоліту могло значно вплинути на його структурні характеристики.

Як видно з рис. 2, ізотерми адсорбції, отримані для зразків модифікованих MnO_2 цеолітів (термообробленого та термонеобробленого) не відносяться ні до якого типу, хоча такі ізотерми можна віднести до V типу, що характерні для типових мікропористих матеріалів. Відмінністю є те, що при тиску, близькому до тиску насичених парів, не спостерігається перегин ізотерми, що приписується адсорбції в крупних мезопорах та макропорах [27]. Слід також відмітити, що отримані ізотерми адсорбції та десорбції азоту для кожного окремого зразка практично співпадають між собою, підтверджуючи висновки авторів [28–30].

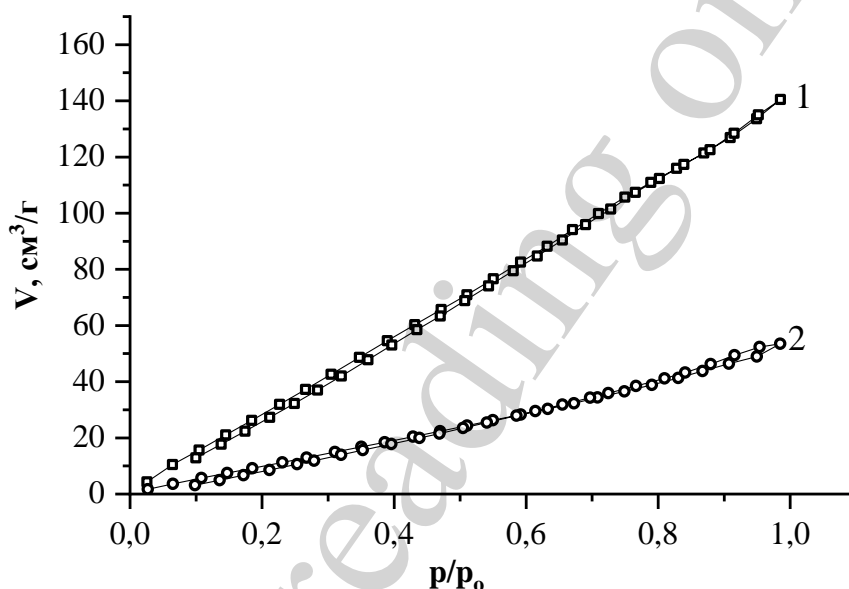


Рис. 2. Ізотерми адсорбції та десорбції азоту на зразках модифікованого MnO_2 цеоліту без термообробки (1), модифікованого MnO_2 цеоліту після термообробки (450 °C на протязі 2 годин) (2)

Як було показано [25], питома поверхня термообробленого MnO_2 -цеоліту значно зменшується в порівнянні з питомою поверхнею термонеобробленого модифікованого зразку з 210,345 m^2/g до 71,823 m^2/g . Даний ефект може бути обґрунтовано втратою гідратованою масою діоксиду марганцю в повітряносухому стані поверхневих молекул води під впливом підвищених температур. При цьому за рахунок вивільнених зв'язків відбувається більш щільна агрегація мікрокристалів MnO_2 як між собою так і з зовнішньою поверхнею кліноптилоліту. Закорковування гирл цеолітних каналів призводить до недоступності для молекул азоту в більшій мірі пористого простору.

Визначений середній радіус пор модифікованого MnO_2 цеоліту без та з термообробкою складає відповідно 1,524 та 1,530 нм [25], що згідно [31] має в

4–8 разів завищені значення. В інших подібних дослідженнях з застосуванням природних цеолітів спостерігається схожа картина [32–34], що говорить про врахування не в повній мірі особливостей геометрії двовимірної системи цеолітних каналів кліноптилоліту та специфіки взаємодії з нею молекул азоту.

Кінетику окиснення монооксиду вуглецю в присутності окисдно-марганцевого каталізатора на основі цеоліту вивчали, досліджуючи залежність ступеня окислення CO від об'ємної швидкості газового потоку при постійній концентрації реагентів. Отримані експериментальні залежності ступеню перетворення CO від часу контакту τ показані на рис. 4.

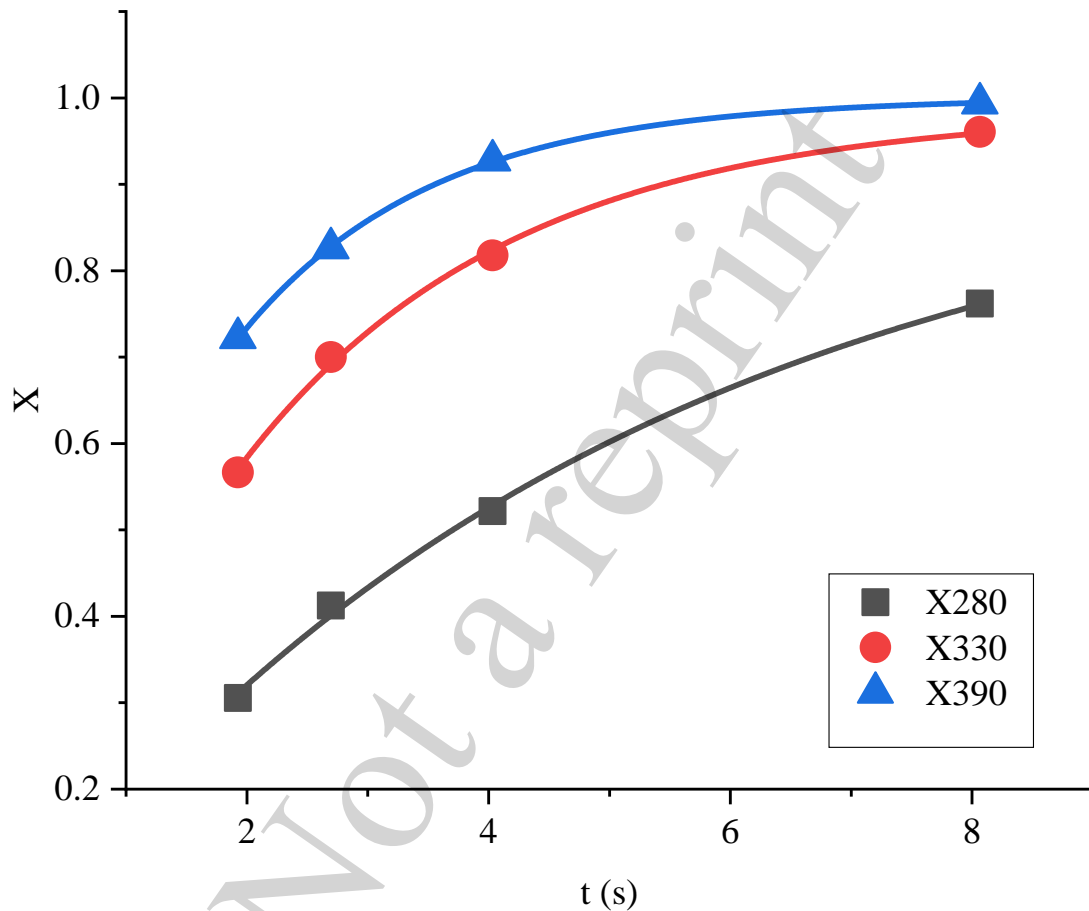


Рис. 4. Ступінь окислення CO на окисдно-марганцевому каталізаторі в залежності від часу контакту за температур 280, 330 і 390 °C

Окислення монооксиду вуглецю протікає за реакцією:



Відомо, що ця реакція є екзотермічною ($\Delta H^\circ_{298} = -282,6$ кДж/моль) і практично незворотна до 1500 К ($\Delta G^\circ_{298} = -256,7$ кДж/моль; $\Delta S^\circ_{298} = -86,5$ Дж/(моль·К)). Незважаючи на значне зменшення вільної енергії для окислення CO, реакція відбувається через послаблення зв'язків у молекулах O_2 та

CO, викликане активацією реагуючих компонентів під час їх адсорбції на поверхні каталізатора.

6. Вивчення кінетичних особливостей процесу окислення монооксиду вуглецю киснем повітря в присутності оксидно-марганцевого каталізатора на основі цеоліту

Згідно з літературним даними [17, 35, 36], окислення монооксиду вуглецю на оксидних каталізаторах при підвищеній температурі протікає за стадійним механізмом:



де $[\]$ – киснева вакансія на поверхні оксиду, $[\text{O}]$ – поверхневі атоми кисню.

Відповідно до цього механізму, на першій стадії кисень з газової фази абсорбується на кисневій вакансії оксиду. На другій стадії відбувається взаємодія молекул монооксиду вуглецю з газової фази з поверхневими атомами кисню з утворенням діоксиду вуглецю. Лімітуючою стадією процесу є друга стадія відриву кисню від оксиду, а стадія окислення на поверхні оксиду протікає значно швидше.

Такому механізму відповідає наступний вираз швидкості реакції:

$$r = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot C_{\text{O}_2} \cdot C_{\text{CO}}}{k_1 \cdot C_{\text{O}_2} + \sqrt{k_2 \cdot C_{\text{CO}}}}, \quad (5)$$

де r – швидкість реакції, k_1 і k_2 – константи швидкості першої та другої стадії, C_{O_2} і C_{CO} – молярні частки кисню і монооксиду вуглецю відповідно.

Беручи до уваги, що процес окислення монооксиду вуглецю проводиться за значного надлишку кисню, можна записати:

$$k_1 \cdot C_{\text{O}_2} \gg \sqrt{k_2 \cdot C_{\text{CO}}}. \quad (6)$$

Тоді рівняння швидкості реакції для даного випадку буде мати такий вигляд:

$$r = k_2 \cdot C_{\text{CO}}. \quad (7)$$

У наведеній кінетичній схемі реакції стадія адсорбції кисню на кисневій вакансії оксиду вважається незворотною. Може бути й інший випадок, коли при адсорбції кисню встановлюється рівновага, а друга стадія, як і для першого механізму, є лімітуючою. В такому випадку кінетичне рівняння матиме вигляд:

$$r = k_2 \cdot C_{\text{CO}} \cdot \frac{\sqrt{b_{\text{O}_2} \cdot C_{\text{O}_2}}}{1 + \sqrt{b_{\text{O}_2} \cdot C_{\text{O}_2}}}, \quad (8)$$

де $b_{\text{O}_2} \cdot C_{\text{O}_2}$ – добуток адсорбційного коефіцієнта кисню на його мольну частку.

Відповідно до такого рівняння, швидкість окислення СО має перший порядок за СО і дробовий за киснем. З огляду на те, що процес окислення монооксиду вуглецю проводився при значному надлишку кисню $1 \ll \sqrt{b_{\text{O}_2} \cdot C_{\text{O}_2}}$, рівняння швидкості реакції може бути записане у спрощеному вигляді:

$$r = k_2 \cdot C_{\text{CO}}. \quad (9)$$

Таким чином, незважаючи на те, за яким з механізмів відбувається реакція окислення монооксиду вуглецю, за значного надлишку кисню рівняння швидкості реакції збігаються. Тобто швидкість реакції окиснення СО має описуватись рівнянням першого порядку. З огляду на те, що реакція окислення СО проводилася при постійній початковій концентрації СО, швидкість реакції визначається константою швидкості другої стадії k_2 відповідно до рівняння (7).

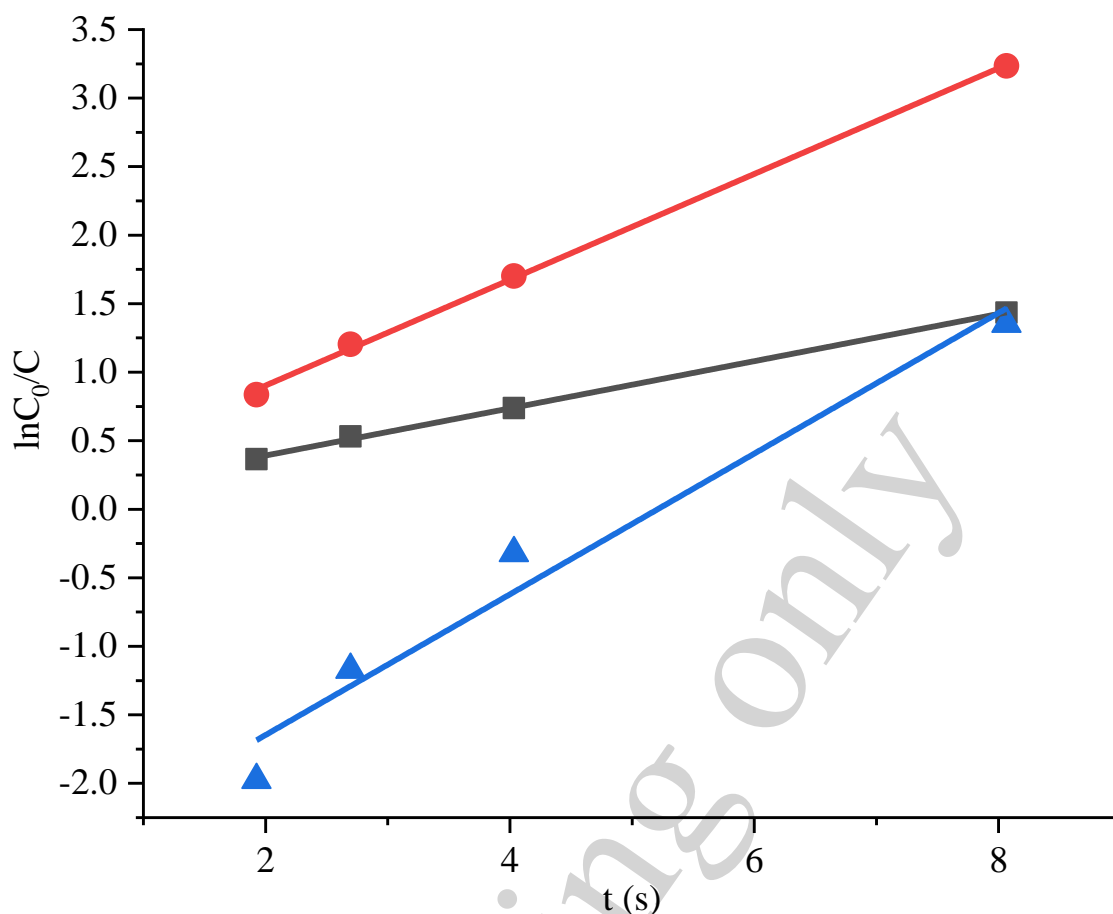
У проточному реакторі швидкість реакції змінюється вздовж шару каталізатора. Для реакції першого порядку [22, 37] отримуємо рівняння для константи швидкості реакції в потоці (в режимі ідеального витіснення) для умови, коли реакція в потоці відбувається при збереженні реагуючою системою постійного об'єму, що спостерігається при збереженні числа молей в газовій фазі:

$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{C_0}{C} = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{1}{1-x}. \quad (10)$$

Для знаходження константи швидкості реакції окислення СО в проточному реакторі у випадку, коли кінетика процесу описується рівнянням першого порядку, були побудовані залежності $\ln \frac{C_0}{C}$ або $\ln \frac{1}{1-x}$ від часу контакту τ (рис. 5).

З рис. 4 видно, що рівняння (10) добре описує експериментальні дані. Розраховані величини константи швидкості наведені в табл. 2.

З Арреніусівської залежності (рис. 6) константи швидкості від температури знайдено значення енергії активації $E=31$ кДж/моль, $k_0=160$.



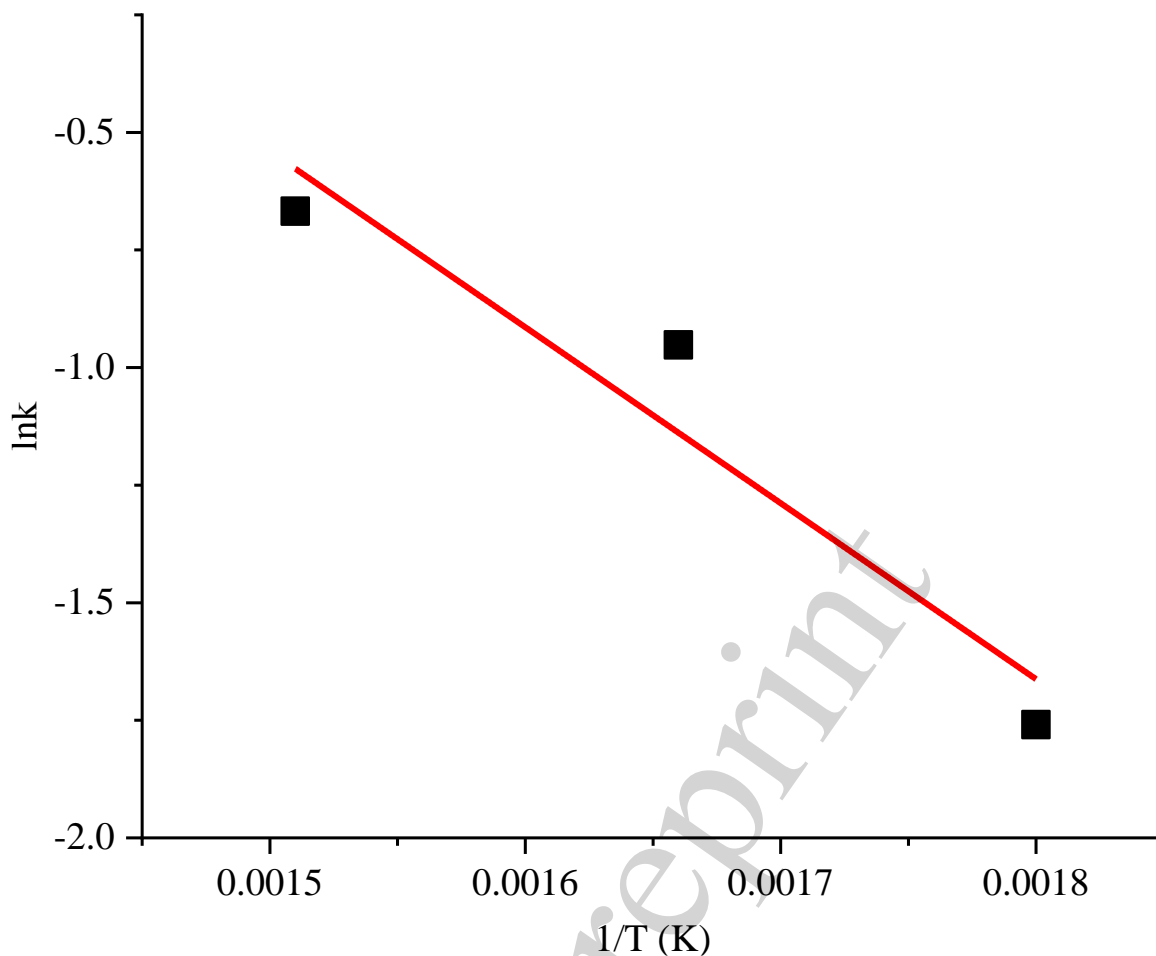
Equation	$y=a+b*x$		
Plot	ln	ln	ln
Weight	No Weighting		
Intercept	0,04758±0,01808	0,13096±0,03826	-2,67384±0,31409
Slope	0,17218±0,00376	0,38593±0,00797	0,5133±0,0654
Residual Sum of Squares	6,34E-04	0,00284	0,19152
Pearson's r	0,99952	0,99957	0,98415
R-Square (COD)	0,99905	0,99915	0,96856
Adj. R-Square	0,99857	0,99872	0,95284

Рис. 5. Лінеаризація рівняння першого порядку в потоці

Таблиця 2

Константа швидкості реакції окислення CO

Ефективна константа швидкості, k, c^{-1}	Стандартне відхилення	$T, ^\circ C$	Істинна константа швидкості, $k_2, (M^2c)^{-1}$	Передекспоненційний множник, $k_2^0, (M^2c)^{-1}$
0,17218	0,00376	280	$8,00 \cdot 10^6$	$5,0 \cdot 10^{12}$
0,38593	0,00797	330	$4,02 \cdot 10^7$	
0,5133	0,0654	390	$7,12 \cdot 10^7$	



Equation	$y=a+b*x$
Plot	$\ln k_1$
Weight	No Weighting
Intercept	$5,0737 \pm 1,85264$
Slope	$-3742,39785 \pm 1115,44556$
Residual Sum of Squares	0,05234
Pearson's r	-0,95834
R-Square (COD)	0,91841
Adj. R-Square	0,83682

Рис. 6. Залежність ефективної константи швидкості k від температури

Таким чином, кінетика процесу окиснення CO описується рівнянням першого порядку. Слід зазначити, що формально рівнянням першого порядку може також описувати перебіг процесу у внутрішньо- та у зовнішньо-дифузійній областях.

Порівняння з літературними даними [17] показує, що енергія активації окислення CO на марганцевих каталізаторах зазвичай становить близько 60 кДж/моль. Отримане у даній роботі значення енергії активації свідчить про протікання реакції окислення CO у внутрішньо-дифузійному режимі. В цьому

випадку розрахована константа швидкості реакції є ефективною і для реакції, яка описується кінетичним рівнянням першого порядку (9) має вираз:

$$k = \sqrt{k_2} \cdot D^*, \quad (11)$$

де k_2 – константа швидкості реакції, визначена в кінетичній області, D^* – ефективний коефіцієнт дифузії.

Як впливає з наведеного виразу, ефективна енергія активації, знайдена в умовах протікання реакції у внутрішньо-дифузійному режимі, повинна бути приблизно вдвічі меншою енергії активації процесу в кінетичній області.

Оцінюючи константи в рівнянні (11), можна стверджувати, що коефіцієнт дифузії D в порах каталізатора буде близький до коефіцієнта молекулярної взаємної дифузії CO в порі. При цьому довжина вільного пробігу молекули CO буде більше діаметру пор каталізатора. Враховуючи, що розрахована за [38] середня довжина вільного пробігу молекули CO в умовах експерименту становить приблизно $1,1 \cdot 10^{-7}$ м, що значно перевищує середній розмір пор каталізатора, дифузія монооксиду вуглецю протікає в кнудсеновській області, і коефіцієнт дифузії може бути розрахований за формулою:

$$D^* = \frac{d}{3} \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot M}}, \quad (12)$$

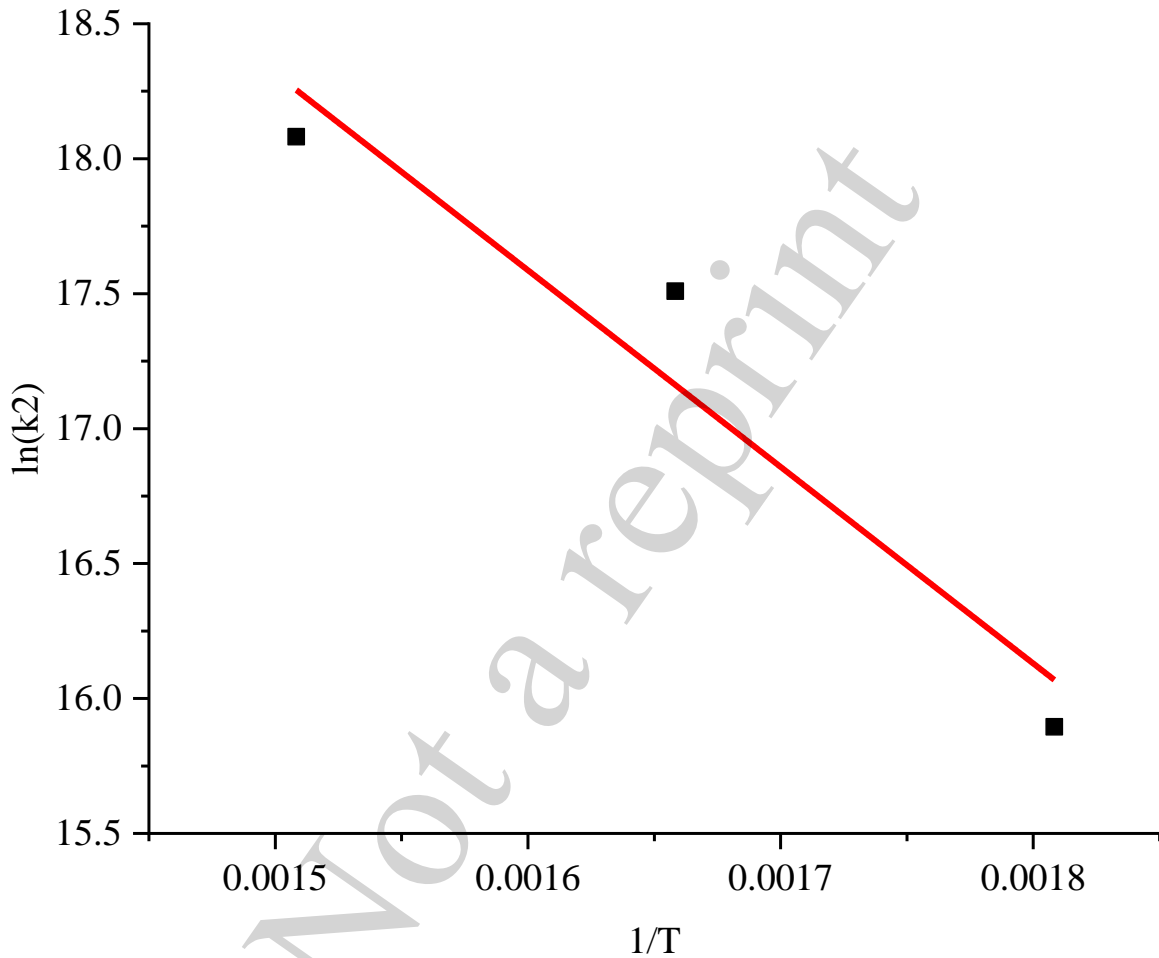
де RT – добуток універсальної газової сталої і абсолютної температури, M – молекулярна маса CO, d – середній діаметр пор, м. Відповідно до рівняння (12), за $T=560$ К коефіцієнт дифузії $D^*=3,7 \cdot 10^{-9}$ м²/с. Точне значення D^* може бути знайдено експериментально методом діафрагм.

Використовуючи коефіцієнт дифузії Кнудсена D^* , за рівнянням (11) можна розрахувати істинну константу швидкості реакції окислення k_2 , яка приведена в табл. 2. За залежністю істинної константи швидкості реакції окислення від температури (рис. 7) розрахована істинна енергія активації реакції окислення CO на оксидно-марганцевому каталізаторі, яка склала 61 кДж/моль. У тій же таблиці наведено значення передекспоненційного множника константи швидкості реакції окислення CO.

У випадку протікання процесу в зовнішньо-дифузійній області, залежність швидкості реакції від концентрації вихідних речовин також буде відповідати першому порядку незалежно від форми кінетичного рівняння власне хімічного перетворення. При такому режимі процесу залежність швидкості реакції від температури буде визначатися тільки коефіцієнтом масопередачі, що зазвичай відповідає енергії активації порядку 3–10 кДж/моль. При цьому швидкість реакції незалежна від істинної енергії активації, що значно менше визначеної у даній роботі ефективною енергії активації. Крім того, критерієм протікання реакції в зовнішньо-дифузійній області є число Карберрі (Ca). У випадку, якщо процес контролюється зовнішнім масопереносом, повинна виконуватися така умова:

$$Ca = \frac{r_{abs}}{k_f \cdot \left(\frac{6W}{d_p \cdot \rho_p} \right) \cdot C} > 0.05, \quad (13)$$

де r_{abs} – швидкість реакції, яка спостерігається у даних умовах, моль/с; W – маса каталізатора, г; ρ_p – насипна щільність каталізатора, 2,37 г/см³; C – концентрація CO, моль/м³; k_f – коефіцієнт масопередачі, м/с.



Equation	$y=a+b*x$
Plot	ln(k2)
Weight	No Weighting
Intercept	29,24397±3,34003
Slope	-7285,76326±2008,6199
Residual Sum of Squares	0,18158
Pearson's r	-0,96403
R-Square (COD)	0,92936
Adj. R-Square	0,85873

Рис. 7. Залежність константи швидкості k_2 від температури

Як було показано вище, що швидкість реакції, яка спостерігається у даних умовах, підпорядковується такій залежності:

$$r_{abs} = k \cdot C. \quad (14)$$

Коефіцієнт масопередачі k_f знаходиться з критерію Шервуда за рівнянням:

$$k_f = \frac{Sh \cdot D}{d_p}, \quad (15)$$

де d_p – середній діаметр часточок, м; у даній роботі $d_p=5 \text{ мм}=5 \cdot 10^{-3} \text{ м}$; Sh – критерій Шервуда; D – коефіцієнт дифузії реагенту, $\text{м}^2/\text{с}$.

В свою чергу критерій Шервуда (який також називається критерієм Нуссельта) визначається за наступною формулою:

$$Sh = 2 + 0,55 \cdot Re^{\frac{1}{2}} \cdot Sc^{\frac{1}{3}}, \quad (16)$$

де Sc – критерій Шмідта, Re – критерій Рейнольдса.

Ця формула використовується у випадку молекулярної дифузії до сферичної часточки.

Критерій Шмідта складає:

$$Sc = \frac{\nu}{D} = \frac{2,8 \cdot 10^{-5}}{0,3 \cdot 10^{-4}} = 0,103.$$

Критерій Рейнольдса розраховується за рівнянням [39]:

$$Re = \frac{w_0 \cdot d_0}{\nu}, \quad (17)$$

де $d_0 = \frac{4 \cdot (V - V_0)}{F}$ – еквівалентний діаметр міжзеренних каналів, м; w_0 – швидкість газу в каналах, м/с; F – периметр усіх часточок.

Периметр всіх часточок знаходимо з формули $F = \frac{6 \cdot V_0}{d} = 0,38$.

Для розрахунку критерія Рейнольдса враховуємо, що еквівалентний діаметр $d_0=7,5 \cdot 10^{-4} \text{ м}$, динамічна в'язкість газового потоку складає $\mu=2,8 \cdot 10^{-5} \text{ Па} \cdot \text{с}$, розрахована густина газу – $0,56 \text{ кг}/\text{м}^3$.

Тоді

$$Re = \frac{w_0 \cdot d_0}{\nu} = \frac{0,025 \cdot 7,5 \cdot 10^{-4}}{\frac{2,8 \cdot 10^{-5}}{0,56}} = 0,37.$$

Критерій Шервуда дорівнює:

$$Sh = 2 + 0,55 \cdot Re^{\frac{1}{2}} \cdot Sc^{\frac{1}{3}} = 2,16.$$

Коефіцієнту масопередачі:

$$k_f = \frac{Sh \cdot D}{d_p} = 0,013 \text{ м/с.}$$

Число Карберрі складає:

$$Ca = \frac{r_{abs}}{k_f \cdot F \cdot C} = \frac{0,39 \cdot 6 \cdot 10^{-5}}{0,015 \cdot 0,38 \cdot 0,45} = 0,011 < 0,05.$$

Оскільки число Карберрі менше 0,05, можна стверджувати, що процес не контролюється зовнішнім масопереносом, тобто не лімітується дифузією CO з газового потоку до зовнішньої поверхні каталізатора. Таким чином, реакція окислення CO при використанні оксидно-марганцевого каталізатора на основі природного цеоліту перебігає у внутрішньо-дифузійній області.

7. Обговорення результатів дослідження процесу каталітичного окислення монооксиду вуглецю на оксидно-марганцевому каталізаторі

Підсумовуючі результати проведених досліджень, можна відзначити, що завдяки одержанню оксидно-марганцевого каталізатора на основі цеоліту було досягнуто необхідних параметрів очищення від монооксиду вуглецю, що доповнює результати досліджень [18]. При цьому особливістю запропонованого рішення є використання отриманого каталізатора в умовах великих об'ємів димових газів та незначних концентрацій CO на підприємствах електродного виробництва.

Перевагами застосування отриманої оксидно-металевої каталітичної системи є дешевизна та доступність в порівнянні з використанням дорогоцінних металів [10, 11]. В разі застосування інертного матеріалу – цеоліту не відбувається збільшення втрат вуглецевого матеріалу, тоді як нанесення на пересипку електродів діоксиду марганцю прискорює процеси окислення вуглецю, що є небажаним процесом [40].

Обмеженням використання одержаного каталізатора є неможливість збільшення швидкості реакції окислення монооксиду вуглецю, що лімітується константою швидкості та енергією активації. Крім того, при використанні при-

родного цеоліту в якості носія не можливо обминути внутрішньо-дифузійне гальмування процесу окислення СО завдяки впливу пористої системи цеоліту.

Використання розрахованих кінетичних параметрів вказаного процесу в подальших дослідженнях дозволить провести розрахунок каталітичного реактора окислення СО.

8. Висновки

1. Одержано модифікований MnO_2 кліноптилоліт шляхом використання доступної цеолітової породи Сокирницького родовища при застосуванні простої методики змішування розчинів, що містять окремо Mn^{2+} та MnO_4^- . Визначено, що загальний вміст марганцю в повітряно-сухому модифікованому непрогрітому кліноптилоліту склав 11,42 мг/г, що в перерахунку на MnO_2 становить 1,8 %.

2. Визначено, що кінетика процесу окислення монооксиду вуглецю киснем повітря описується рівнянням першого порядку. На основі отриманих характеристик каталізатора було розраховано кінетичні параметри процесу, а саме, ефективну та істинну константи швидкості та енергія активації, що становить 31 кДж/моль. Використовуючи критеріальні залежності, а саме, критерій Карберрі, було показано, що реакція не лімітується дифузією СО з газового потоку до зовнішньої поверхні каталізатора. Показано, що транспорт молекул монооксиду вуглецю всередині гранул каталізатора протікає в Кнудсеновському режимі.

Література

1. Петров, А. Ю., Синицин, С. А. (2014). Каталитическая детоксикация дымовых газов в нефтеперерабатывающей промышленности. Технологии нефти и газа, 2 (91), 18–23.

2. Karvatskii, A., Lazariiev, T., Leleka, S., Mikulionok, I., Ivanenko, O. (2020). Determination of parameters of the carbon-containing materials gasification process in the rotary kiln cooler drum. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 4 (8 (106)), 65–76. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2020.210767>

3. Лелека, С. В., Панов, Є. М., Карвацький, А. Я., Васильченко, Г. М., Мікульонок, І. О., Борщик, С. О., Вагін, А. В. (2020). Розробка енергоефективних та екологічно безпечних футерівок і теплоізоляції печей електродного виробництва. Энерготехнологии и ресурсосбережение, 3, 21–34. doi: <https://doi.org/10.33070/etars.3.2020.02>

4. Курсов, С. В. (2015). Монооксид углерода: физиологическое значение и токсикология. Медицина неотложных состояний, 6 (69), 9–16.

5. Пармон, В. Н. (2000). Каталитические технологии будущего для возобновляемой и нетрадиционной энергетики. Химия в интересах устойчивого развития, 8 (4), 555–565.

6. Викиди забруднюючих речовин і парникових газів у атмосферне повітря від стаціонарних джерел забруднення. URL: http://www.ukrstat.gov.ua/operativ/operativ2018/ns/vzap/arch_vzrap_u.htm

7. Ivanenko, O. (2020). Implementation of risk assessment for critical infrastructure protection with the use of risk matrix. *ScienceRise*, 2, 26–38. doi: <https://doi.org/10.21303/2313-8416.2020.001340>
8. Екологічний паспорт Запорізької області за 2019 рік (2020). URL: https://mepr.gov.ua/files/docs/eco_passport/2019/%D0%97%D0%B0%D0%BF%D0%BE%D1%80%D1%96%D0%B7%D1%8C%D0%BA%D0%B0.pdf
9. Patel, D. M., Kodgire, P., Dwivedi, A. H. (2020). Low temperature oxidation of carbon monoxide for heat recuperation: A green approach for energy production and a catalytic review. *Journal of Cleaner Production*, 245, 118838. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118838>
10. Nishihata, Y., Mizuki, J., Akao, T., Tanaka, H., Uenishi, M., Kimura, M. et. al. (2002). Self-regeneration of a Pd-perovskite catalyst for automotive emissions control. *Nature*, 418 (6894), 164–167. doi: <https://doi.org/10.1038/nature00893>
11. Schubert, M. M., Hackenberg, S., van Veen, A. C., Muhler, M., Plzak, V., Behm, R. J. (2001). CO Oxidation over Supported Gold Catalysts—“Inert” and “Active” Support Materials and Their Role for the Oxygen Supply during Reaction. *Journal of Catalysis*, 197 (1), 113–122. doi: <https://doi.org/10.1006/jcat.2000.3069>
12. Panov, Y., Gomelia, N., Ivanenko, O., Vahin, A., Leleka, S. (2019). Estimation of the effect of temperature, the concentration of oxygen and catalysts on the oxidation of the thermoanthracite carbon material. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2 (6 (98)), 43–50. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2019.162474>
13. Choi, K.-H., Lee, D.-H., Kim, H.-S., Yoon, Y.-C., Park, C.-S., Kim, Y. H. (2016). Reaction Characteristics of Precious-Metal-Free Ternary Mn–Cu–M (M = Ce, Co, Cr, and Fe) Oxide Catalysts for Low-Temperature CO Oxidation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55 (16), 4443–4450. doi: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b04985>
14. Rakitskaya, T. L., Kiose, T. A., Vasylechko, V. O., Volkova, V. Y., Gryshchouk, G. V. (2011). Adsorption-desorption properties of clinoptilolites and the catalytic activity of surface Cu(II)–Pd(II) complexes in the reaction of carbon monoxide oxidation with oxygen. *Chemistry of Metals and Alloys*, 4 (3/4), 213–218. doi: <https://doi.org/10.30970/cma4.0186>
15. Korablev, V. V., Chechevichkin, A. V., Boricheva, I. K., Samonin, V. V. (2017). Structure and morphological properties of clinoptilolite modified by manganese dioxide. *St. Petersburg Polytechnical University Journal: Physics and Mathematics*, 3 (1), 63–70. doi: <https://doi.org/10.1016/j.spjpm.2017.03.001>
16. Крылов, О. В. (1976). Катализ неметаллами. Ленинград: Химия, 240.
17. Голодец, Г. И. (1977). Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода. Киев: Наукова думка, 360.
18. Іваненко, О. І., Гомеля, М. Д., Панов, Є. М., Оверченко, Т. А. (2020). Технічні рішення зі зниження викидів монооксиду вуглецю з димовими газами печей для випалювання електродів. *Вісник Національного Технічного Університету "ХПІ"*. Серія: Нові рішення в сучасних технологіях, 3 (5), 45–52. doi: <https://doi.org/10.20998/2413-4295.2020.01.07>

19. Zaki, M. I., Hasan, M. A., Pasupulety, L., Kumari, K. (1997). Thermochemistry of manganese oxides in reactive gas atmospheres: Probing redox compositions in the decomposition course $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{MnO}$. *Thermochimica Acta*, 303 (2), 171–181. doi: [https://doi.org/10.1016/s0040-6031\(97\)00258-x](https://doi.org/10.1016/s0040-6031(97)00258-x)
20. Han, Y.-F., Chen, F., Zhong, Z., Ramesh, K., Chen, L., Widjaja, E. (2006). Controlled Synthesis, Characterization, and Catalytic Properties of Mn_2O_3 and Mn_3O_4 Nanoparticles Supported on Mesoporous Silica SBA-15. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110 (48), 24450–24456. doi: <https://doi.org/10.1021/jp064941v>
21. Iablokov, V., Frey, K., Geszti, O., Kruse, N. (2009). High Catalytic Activity in CO Oxidation over MnO_x Nanocrystals. *Catalysis Letters*, 134 (3-4), 210–216. doi: <https://doi.org/10.1007/s10562-009-0244-0>
22. Ramesh, K., Chen, L., Chen, F., Liu, Y., Wang, Z., Han, Y.-F. (2008). Re-investigating the CO oxidation mechanism over unsupported MnO , Mn_2O_3 and MnO_2 catalysts. *Catalysis Today*, 131 (1-4), 477–482. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.10.061>
23. Wang, L.-C., Liu, Q., Huang, X.-S., Liu, Y.-M., Cao, Y., Fan, K.-N. (2009). Gold nanoparticles supported on manganese oxides for low-temperature CO oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 88 (1-2), 204–212. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.09.031>
24. Stobbe, E. R., de Boer, B. A., Geus, J. W. (1999). The reduction and oxidation behaviour of manganese oxides. *Catalysis Today*, 47 (1-4), 161–167. doi: [https://doi.org/10.1016/s0920-5861\(98\)00296-x](https://doi.org/10.1016/s0920-5861(98)00296-x)
25. Іваненко, О. І., Крисенко, Д. А., Крисенко, Т. В., Тобілко, В. Ю. (2020). Використання природного цеоліту Сокирницького родовища для отримання оксидно-марганцевого каталізатора окислення монооксиду вуглецю. *Вісник Херсонського національного технічного університету*, 3 (74), 26–37. doi: <https://doi.org/10.35546/kntu2078-4481.2020.3.3>
26. Tarasevich, Y. I., Polyakov, V. E., Ivanova, Z. G., Krysenko, D. A. (2008). Obtaining and properties of clinoptilolite modified by manganese dioxide. *Journal of Water Chemistry and Technology*, 30 (2), 85–91. doi: <https://doi.org/10.3103/s1063455x08020045>
27. Грег, С., Синг, К. (1984). Адсорбция, удельная поверхность, пористость. Москва: Мир, 310.
28. Колесникова, Л. Г., Ланкин, С. В., Юрков, В. В. (2007). Ионный перенос в клиноптилолите. Благовещенск: Издательство Благовещенского государственного педагогического университета, 113.
29. Лопаткин, А. А. (1983). Теоретические основы физической адсорбции. Москва: Московский государственный университет, 344.
30. Карнаухов, А. П. (1999). Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука, 470.
31. Merkle, A. B., Slaughter, M. (1968). Determination and refinement of the structure of heulandite. *The American mineralogist*, 53 (7), 1120–1138.
32. Саргсян, А. О., Саргсян, О. А., Арутюнян, Л. Р., Бадалян, Г. Г., Петросян, И. А., Арутюнян, Р. С. и др. (2016). Фазовые превращения природных

цеолитов при кислотной и щелочной обработках. Весті нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук, 2, 37–44.

33. Итцель-Эрнандес, Г., Эрнандес, М. А., Портильо, Р., Петрановский, В. П., Пестряков, А. Н., Рубио, Э. (2018). Иерархическая структура нанопористости мексиканских природных цеолитов типа клиноптилолит. Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов, 329 (10), 107–117.

34. Бельчинская, Л. И., Стрельникова, О. Ю., Ходосова, Н. А., Ресснер, Ф. (2013). Адсорбционно-структурные, ионообменные и каталитические характеристики природного и модифицированного сорбента Сокирницкого месторождения. Хімія, фізіка та тэхналогія паверхні, 4 (4), 420–426.

35. Боресков, Г. К. (1988). Гетерогенный катализ. Москва: Наука, 304.

36. Centi, G., Arena, G. E., Perathoner, S. (2003). Nanostructured catalysts for NO_x storage–reduction and N₂O decomposition. Journal of Catalysis, 216 (1-2), 443–454. doi: [https://doi.org/10.1016/s0021-9517\(02\)00072-6](https://doi.org/10.1016/s0021-9517(02)00072-6)

37. Wang, K., Zhong, P. (2010). A kinetic study of Co oxidation over the perovskite-like oxide LaSrNiO₄. Journal of the Serbian Chemical Society, 75 (2), 249–258. doi: <https://doi.org/10.2298/jsc1002249w>

38. Савельев, И. В. (1970). Курс общей физики. Т. 1. Механика, колебания и волны, молекулярная физика. Москва: Издательство «Наука», 511.

39. Мікульонок, І. О. (2014). Механічні, гідромеханічні і масообмінні процеси та обладнання хімічної тэхналогіі. Київ: НТУУ «КПІ», 340.

40. Ivanenko, O., Gomelya, N., Panov, Y. (2020). Evaluation of the influence of the catalysts application on the level of emissions of carbon monoxide in the manufacture of electrodes. Technology Audit and Production Reserves, 4 (3 (54)), 4–11. doi: <https://doi.org/10.15587/2706-5448.2020.207483>