

К. Е. Голяшова (инж.), А. Н. Загоруйко (д.т.н., в.н.с.)

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ ДИОКСИДА СЕРЫ НА Pt/CBK

Институт катализа им. Г.К. Борескова, отдел технологии каталитических процессов
630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5; e-mail: g.k.e.95@mail.ru

К. Е. Golyashova, A. N. Zagoruiko

KINETICS OF SULFUR DIOXIDE OXIDATION ON Pt/GFC*Boreskov Institute of Catalysis**5, Prospekt Akademika Lavrentyeva Str., 630090, Novosibirsk, Russia; e-mail: g.k.e.95@mail.ru*

Представлены результаты исследования кинетики окисления SO_2 на платиновом стекловолокнистом катализаторе (Pt/CBK). Установлено, что при температурах до 430°C процесс протекает в кинетической области и описывается моделью реактора идеального вытеснения первого порядка по SO_2 . При более высоких температурах наблюдается переход во внешнедиффузионную область, что требует учета массообменных ограничений. Показано, что значение модуля Тиле для Pt/CBK меньше 1, что свидетельствует о незначительном влиянии внутридиффузионных торможений. Полученные результаты имеют практическое значение для разработки процесса кондиционирования дымовых газов угольных ТЭЦ SO_3 , полученным путем каталитического окисления SO_2 .

Ключевые слова: каталитическое окисление диоксида серы; кинетическая модель окисления диоксида серы; платина; стекловолокнистый катализатор

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках госзадания для Института катализа им. Борескова (проект FWUR-2024-0037).

Очистка дымовых газов угольных ТЭЦ от летучей золы осуществляется электрофильтрами, в то же время эффективность этого процесса значительно снижается при работе с высокоомной золой, обладающей повышенным удельным электрическим сопротивлением. Для решения данной проблемы применяется технология кондиционирования дымовых газов триоксидом серы. Суть метода заключается в введении в газовый поток небольшого количества ($10\text{--}20\text{ ppm}$) SO_3 , который сорбируется на поверхности золы и приводит к снижению электрического сопротивления. В промышленности для этих целей используется отдельная система кондиционирования. В отдель-

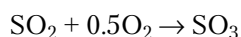
The article presents the results of a study of the kinetics of SO_2 oxidation on a platinum glass fiber catalyst (Pt/GFC). It was found that at temperatures up to 430°C the process occurs in the kinetic region and is described by a first-order plug-flow reactor model for SO_2 . At higher temperatures, a transition to the external diffusion region is observed, which requires taking into account mass-exchange limitations. It is shown that the Thiele modulus for Pt/GFC is less than 1, indicating an insignificant effect of internal diffusion inhibition. The results obtained are of practical importance for the development of a process for conditioning flue gases of coal-fired thermal power plants with SO_3 obtained by catalytic oxidation of SO_2 .

Key words: catalytic oxidation of sulfur dioxide; fiberglass catalyst; kinetic model of sulfur dioxide oxidation; platinum

The work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russia within the framework of the state assignment for the Boreskov Institute of Catalysis (project FWUR-2024-0037).

ном реакторе диоксид серы, полученный путем сжигания серы, каталитически окисляется до триоксида серы, который вводится в поток дымовых газов. Несмотря на простоту процесса, для обеспечения функционирования такой установки требуется монтаж дополнительного оборудования, включающего систему дымоходов, насосы, теплообменники, горелку для сжигания серы и каталитический реактор. Кроме того, в отходящих газах, которые сбрасываются в атмосферу, возрастает содержание диоксида серы, что отрицательно сказывается на соблюдении нормативов на выбросы SO_2 . Миновать вышеперечисленные трудности можно при окислении эндогенного SO_2 , который образуется в результате окисления соединений серы, содержащихся в углях:

Дата поступления 29.06.25



Для реализации этого способа катализатор должен соответствовать следующим требованиям: высокая активность в реакции окисления SO_2 , низкое гидравлическое сопротивление для размещения в газоходе (не более 500 Па), а также возможность работы катализатора в запыленных газовых потоках. В связи с этим для данного процесса не пригоден традиционный гранулированный катализатор окисления диоксида серы $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, нанесенный на диоксид кремния ¹.

Ранее в работе ² было установлено, что платиносодержащие стекловолоконистые катализаторы проявляют высокую каталитическую активность, низкую температуру зажигания и высокую стабильность работы в реакции окисления диоксида серы. Кроме того, каталитические картриджи на основе стекловолоконистых катализаторов являются перспективными материалами для процесса кондиционирования дымовых газов триоксидом серы за счет возможности организации различных структур ³, обладающих низким гидравлическим сопротивлением и высокой проницаемостью для работы в запыленном потоке.

Целью настоящей работы было исследование кинетики реакции окисления SO_2 на платиновом стекловолоконистом катализаторе с учетом диффузионных торможений в каталитическом картридже.

Материалы и методы

В работе был исследован образец платинового стекловолоконистого катализатора (Pt/CBK) с содержанием платины 0.058% мас., приготовленный методом поверхностного термосинтеза ⁴.

Исследование активности образцов проводилось на лабораторной установке (рис. 1) в проточном реакторе при объемной скорости газового потока 18 л/мин. Реакционная смесь содержит 200 ppm SO_2 (концентрация, характерная для дымовых газов угольных теплоэлектростанций) и 20% об. кислорода. Температурный режим исследования включает линейный нагрев от 20 до 500 °С.

Стекловолоконистый катализатор загружался в реактор в виде структурированного картриджа, состоящего из чередующихся слоев стеклоткани с нанесенным активным компонентом и гофрированных и плоских металлических структурирующих элементов, заключенных в корпус из нержавеющей стали (рис. 2). Расстояние между слоями ткани (высота канала) 5 мм.

Для исключения влияния некаталитических процессов был выполнен эксперимент с использованием картриджа, содержащего только прокаленную стеклоткань без каталитически активного

компонента. Результаты испытаний продемонстрировали отсутствие значимой каталитической активности в диапазоне 20–450 °С и минимальную конверсию SO_2 (3–5 %) при 500 °С.

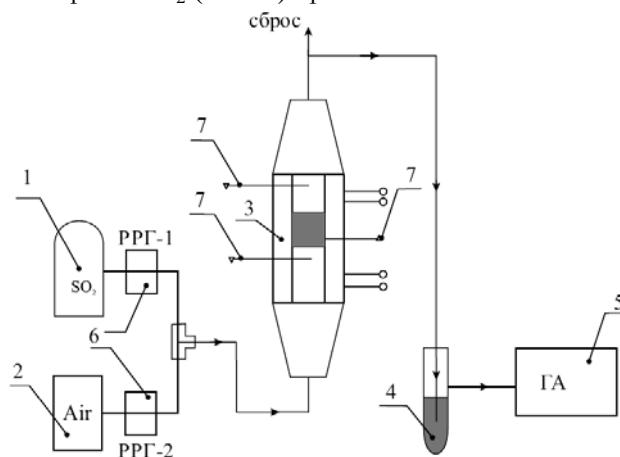


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – баллон с диоксидом серы; 2 – источник воздуха; 3 – реактор; 4 – емкость с серной кислотой; 5 – газоанализатор; 6 – регуляторы расхода газов РРГ-1 и РРГ-2; 7 – термодатчики в нижней, верхней зоне реактора и в картридже катализатора

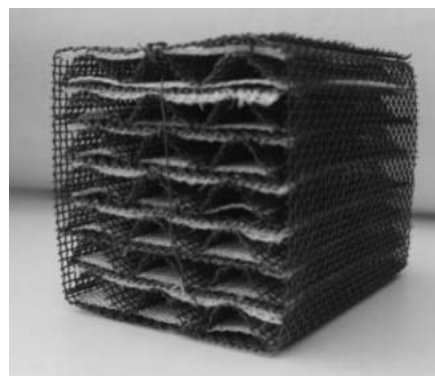


Рис. 2. Внешний вид каталитического картриджа

Результаты и их обсуждение

На рис. 3 показана зависимость степени превращения SO_2 от температуры на Pt/CBK.

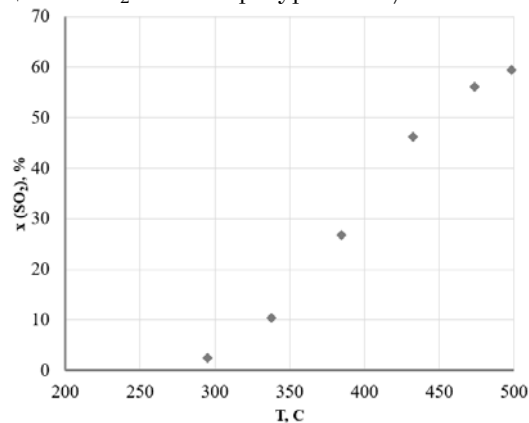


Рис. 3. Зависимость конверсии SO_2 (200 ppm) от температуры на Pt/CBK

Видно, что СВК на основе платины обладает более низкой температурой зажигания (350 °С) в сравнении с традиционными гранулированными катализаторами на основе оксида ванадия с различными добавками, температура зажигания которых составляет 390–400 °С¹.

Кинетический анализ процесса окисления диоксида серы на катализаторе Pt/СВК проводился в предположении, что процесс протекает в реакторе идеального вытеснения. Для математического описания скорости реакции принято уравнение первого порядка по диоксиду серы, а также пренебрежение обратимостью реакции окисления диоксида серы за счет большого избытка кислорода и взаимодействия образовавшегося SO₃ с парами воды из дымовых газов:

$$u \frac{dC}{dl} = -kC_S; \quad (1)$$

$$u \frac{dC}{dl} = -S_{y\partial} \beta (C - C_S), \quad (2)$$

где C – текущая концентрация SO₂ в потоке, моль/м³;

C_S – концентрация SO₂ на поверхности катализатора, моль/м³;

k – константа скорости реакции, с⁻¹;

β – коэффициент массообмена, м/с;

l – длина слоя, м.

Граничные условия:

$$C(l=0) = C_0,$$

где C_0 – входная концентрация SO₂, моль/м³.

Константы скорости реакции при различной температуре рассчитывались по формуле:

$$k_v = \frac{\ln(1-x)}{-\tau}, \quad (3)$$

где x – конверсия SO₂;

τ – время контакта, с;

k_v – объемная константа скорости реакции, с⁻¹.

Время контакта определяется по формуле:

$$\tau = \frac{V_{kat}}{Q} = \frac{l}{u}, \quad (4)$$

где u – скорость газового потока, м/с;

V_{kat} – объем картриджа катализатора, м³;

Q – объемный расход потока, м³/с.

На рис. 4 приведена температурная зависимость константы скорости окисления диоксида серы в Аррениусовских координатах.

В температурном диапазоне 20–470 °С зависимость $\ln k$ от обратной температуры практически линейна, что соответствует кинетической области протекания реакции. При более высоких темпера-

турах видно снижение наблюдаемой энергии активации, что указывает о переходе процесса во внешнедиффузионную область.

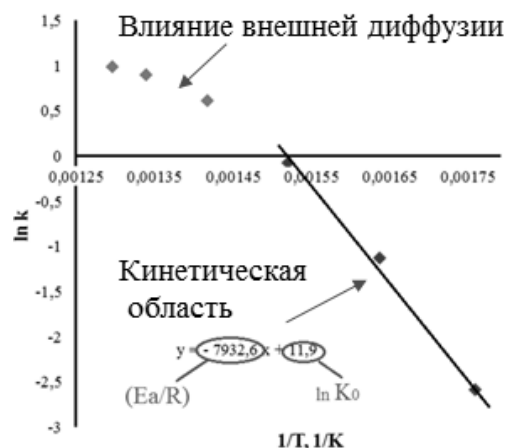


Рис. 4. Зависимость логарифма константы скорости окисления SO₂ от обратной температуры

Аппроксимация экспериментальных данных в кинетической области позволила получить уравнение Аррениуса:

$$k_v = 147267 \cdot e^{-\frac{65915}{RT}}, \quad (5)$$

где R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К).

Поскольку при температурах выше 470 °С процесс окисления диоксида серы переходит в диффузионную область, был проведен расчет с учетом массообменных процессов, методика которого детально изложена в ⁵.

Наблюдаемая константа скорости может быть рассчитана по формуле:

$$k_n = \frac{1}{1/\beta S_{y\partial} + 1/\eta k_v}, \quad (6)$$

где k_n – наблюдаемая константа скорости реакции;

$S_{y\partial}$ – удельная площадь поверхности катализатора, м⁻¹;

η – степень использования катализатора.

Удельная площадь поверхности катализатора рассчитывается как отношение общей площади поверхности всех слоев ткани к объему блока.

Для пересчета наблюдаемой константы скорости реакции на единицу объема катализатора в наблюдаемую константу скорости на единицу массы катализатора можно использовать формулу:

$$k_v = k_m \cdot \rho_{свк}, \quad (7)$$

где $\rho_{свк}$ – плотность СВК, кг/м³;

k_m – константа скорости реакции на единицу массы катализатора, с⁻¹.

Плотность СВК рассчитывается как масса катализатора к объему каталитического блока: $7.2 \cdot 10^{-3} \text{ кг} / 1.0067 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3 = 71.5 \text{ кг} / \text{м}^3$.

Степень использования катализатора η для реакции первого порядка и условно одномерного (плоского) образца рассчитывается по формуле:

$$\eta = \frac{\tan h \varphi}{\varphi}, \quad (8)$$

где φ – модуль Тиле, характеризующий влияние внутренней диффузии:

$$\varphi = d_T \sqrt{\frac{k_m \rho_T}{D}}, \quad (9)$$

где d_T – плотность стеклоткани, $\text{кг} / \text{м}^3$;
 D – коэффициент диффузии SO_2 в воздухе, $\text{м}^2 / \text{с}$;
 d_T – толщина ткани, м.

Влияние внешней диффузии оценивается коэффициентом массообмена:

$$\beta = \frac{ShD}{d_{э\kappa\beta}^*}, \quad (10)$$

где Sh – критерий Шервуда;
 $d_{э\kappa\beta}$ – эквивалентный диаметр канала, м.

Коэффициент диффузии диоксида серы в воздухе определяется по формуле:

$$D = \frac{4,3 \cdot 10^{-7} \cdot T^2}{P \cdot (V_{\text{возд}}^{\frac{1}{3}} + V_{\text{SO}_2}^{\frac{1}{3}})^2} \sqrt{\frac{1}{M_{\text{возд}}} + \frac{1}{M_{\text{SO}_2}}}, \quad (11)$$

где $M_{\text{возд}}$ – молярная масса воздуха, $\text{г} / \text{моль}$;
 M_{SO_2} – молярная масса диоксида серы, $\text{г} / \text{моль}$;
 $V_{\text{возд}}$ – атомный диффузионный объем воздуха, $\text{см}^3 / \text{атом}$;
 V_{SO_2} – атомный диффузионный объем диоксида серы, $\text{см}^3 / \text{атом}$;
 T – температура, К ;
 P – давление, атм .

Эквивалентный диаметр $d_{э\kappa\beta}^*$:

$$d_{э\kappa\beta}^* = 1,256 \left(\frac{H^3 h_{\Gamma}^3}{H + h_{\Gamma}} \right)^{0,2}, \quad (12)$$

где H – ширина элемента (слоя), м;
 h_{Γ} – высота гофра, м.

Интенсивность массообмена определяет критерий Шервуда Sh :

$$Sh = A Re^m Sc^{\frac{1}{3}}, \quad (13)$$

где A – параметр в критериальном уравнении;
 m – параметр в критериальном уравнении;
 Re – критерий Рейнольдса, показывающий соотношение силами инерции и силами вязкого трения;
 Sc – критерий Шмидта (соотношение интенсивностей процесса переноса количества движения (импульса) и процесса диффузионного переноса).

Параметры A и m зависят от структуры картриджа катализаторов. Для картриджа с гофрированными сетками критериальное уравнение имеет вид ⁶:

$$Re < 80, \quad Sh = 2.95 \cdot Re^{0.31} Sc^{\frac{1}{3}}; \quad (14)$$

$$Re > 80, \quad Sh = 0.84 \cdot Re^{0.59} Sc^{\frac{1}{3}}. \quad (15)$$

Критерий Рейнольдса может быть рассчитан по уравнению:

$$Re = \frac{v d_{э\kappa\beta} \rho}{\mu}, \quad (16)$$

где v – скорость потока в картридже, $\text{м} / \text{с}$;
 ρ – плотность среды, $\text{кг} / \text{м}^3$;
 μ – динамическая вязкость среды, $\text{Па} \cdot \text{с}$.

Эквивалентный диаметр канала рассчитывается по формуле ³:

$$d_{э\kappa\beta} = \frac{4 \cdot \varepsilon}{S_{y\partial}}, \quad (17)$$

где ε – доля свободного объема.

Доля свободного объема, рассчитывается по формуле:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\frac{\alpha M}{\rho} + n_c d_c + n_T d_T}{h_{\Gamma} + n_c d_c + n_T d_T} - \frac{2d_c}{H}, \quad (18)$$

где M – плотность сетки, $\text{кг} / \text{м}^2$;
 α – коэффициент удлинения сетки;
 d_c – толщина сетки, м;
 n_c – количество сеток в слое, шт.;
 n_T – количество ткани в слое, шт.;

Толщина сеток и ткани составляют 0.64 и 0.28 мм соответственно.

Удельная площадь поверхности катализатора находится по формуле:

$$S_{y\partial} = \frac{\frac{4\alpha M}{d\rho} + 2 + \frac{2h_{\Gamma}}{H}}{h_{\Gamma} + n_c d_c + n_T d_T}, \quad (19)$$

где d – диаметр проволоки сетки, м.

**Расчет коэффициентов массообмена при температуре 20–500 °С
для картриджа с гофром 5 мм**

$T, ^\circ\text{C}$	$D \cdot 10^{-5}, \text{ м}^2/\text{с}$	$\rho, \text{ кг/м}^3$	$\mu \cdot 10^{-5}, \text{ Па}\cdot\text{с}$	Sc	Re	Sh	$\beta, \text{ м/с}$	φ	η
21	1.28	1.202	1.84	1.20	62.44	11.30	0.0089	0.0002	1.0
100	1.82	0.948	2.21	1.28	52.05	10.90	0.0123	0.0022	1.0
196	2.57	0.753	2.61	1.35	44.09	10.54	0.0168	0.0163	0.99
295	3.43	0.622	2.98	1.40	38.65	10.24	0.0217	0.0614	0.99
338	3.82	0.579	3.12	1.41	36.83	10.13	0.0239	0.0944	0.99
385	4.27	0.538	3.28	1.43	35.08	10.01	0.0264	0.1419	0.99
433	4.74	0.501	3.43	1.45	33.51	9.91	0.029	0.2029	0.98
474	5.16	0.473	3.56	1.46	32.31	9.82	0.0313	0.2647	0.97
498	5.42	0.458	3.63	1.46	31.65	9.77	0.0327	0.3062	0.97

Плотность и динамическая вязкость среды при различных температурах определяются по формулам:

$$\rho = \frac{PM_{\text{возд}}}{RT}; \quad (20)$$

$$\mu = \mu_0 \frac{T_0 + C_{\text{возд}}}{T + C_{\text{возд}}} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{3}{2}}, \quad (21)$$

где μ_0 – динамическая вязкость при 291.15 К, Па·с;

Постоянная Сазерленда для воздуха $C_{\text{возд}} = 120$ К.

Критерий Шмидта определяется по формуле:

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D} \quad (22)$$

Необходимо учитывать, что в блоках с гофрированными структурами общая удельная поверхность, омываемая потоком, не равна удельной поверхности катализатора, поскольку большая часть омываемой поверхности приходится на гофрированные структуры. Эквивалентный диаметр канала в картридже для расчетов массообмена определяется по формуле (17).

Рассчитанные значения коэффициентов массообмена и критериев подобия для экспериментального картриджа (с гофрированными структурами элементами 5 мм) при линейной скорости потока 18 л/мин и различных температурах представлены в табл. 1.

По полученным данным видно, что для стекловолокнистых катализаторов модуль Тиле меньше 1, что, как известно из литературных данных, свидетельствует о незначительном влиянии внутридиффузионного торможения.

С учетом полученных данных определены расчетные степени превращения SO_2 :

$$x = 1 - e^{-k_n \tau} \quad (23)$$

Сравнение экспериментальных и расчетных данных конверсии диоксида серы от температуры показано на рис. 5.

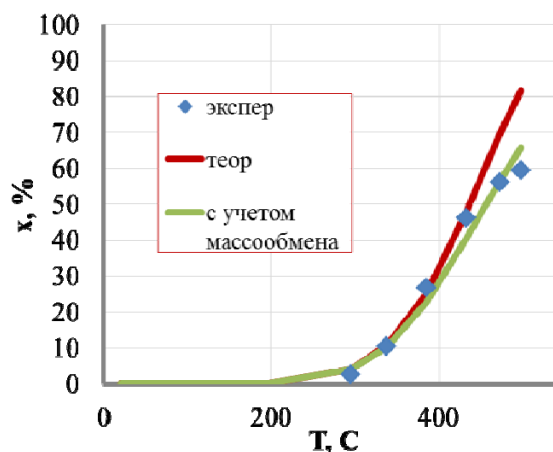


Рис. 5. Экспериментальные и расчетные значения конверсии SO_2 от температуры

Таким образом, предложенная кинетическая модель, учитывающая влияние массообменных процессов при повышенных температурах, обеспечивает соответствие расчетных и экспериментальных данных окисления диоксида серы на Pt/CBK. Средняя относительная погрешность составляет 11% для расчетных данных с учетом массообмена (зеленая кривая на рис. 5). Следует отметить, что при столь низких абсолютных концентрациях SO_2 (200 ppm) данная погрешность сопоставима с инструментальной погрешностью измерений.

Литература

1. Васильев Б.Т., Отвагина М.И. Технология серной кислоты. – М.: Химия, 1985. – 384 с.
2. Zagoruiko A., Balzhinimaev B., Vanag S., Goncharov V., Lopatin S., Zykov A., Anichkov S., Zhukov Yu., Yankilevich V., Proskokov N., Hutson N. Novel Catalytic Process for Flue Gas Conditioning in Electrostatic Precipitators of Coal-Fired Power Plants // *Journal of the Air & Waste Management Association*. – 2010. – V.60. – Pp.1002-1008.
3. Загоруйко А.Н., Лопатин С.А. Структурированные каталитические системы на основе стекловолокнистых катализаторов. – Новосибирск: изд-во НГТУ, 2018. – 204 с.
4. Lopatin S. A., Tsyrl'nikov P. G., Kotolevich Y. S., Mikenin P. E., Pisarev D. A., Zagoruiko A. N. Structured Woven Glass-Fiber IC-12-S111 Catalyst for the Deep Oxidation of Organic Compounds // *Catalysis in Industry*. – 2015. – V.7, №4. – Pp.329-334.
5. Lopatin S., Elyshev A., Zagoruiko A. CFD Modelling of the Structured Cartridges with Glass-Fiber Catalysts // *Chemical Engineering Research and Design*. – 2023. – V.190. – Pp.255-267.
6. Zagoruiko A.N., Lopatin S.A., Mikenin P.E., Pisarev D.A., Zazhigalov S.V., Baranov D.V. Novel structured catalytic systems – cartridges on the base of fibrous catalysts // *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. – 2017. – V.122. – Pp.460-472.

References

1. Vasiliev B.T., Otvagina M.I. *Tekhnologiya sernoy kisloty* [Technology of sulfuric acid]. Moscow, Khimiya Publ., 1985, 384 p.
2. Zagoruiko A., Balzhinimaev B., Vanag S., Goncharov V., Lopatin S., Zykov A., Anichkov S., Zhukov Yu., Yankilevich V., Proskokov N., Hutson N. [Novel Catalytic Process for Flue Gas Conditioning in Electrostatic Precipitators of Coal-Fired Power Plants]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2010, vol.60, pp.1002-1008.
3. Zagoruyko A.N., Lopatin S.A. *Strukturirovannye kataliticheskiye sistemy na osnove steklovoloknistykh katalizatorov* [Structured catalytic systems based on glass fiber catalysts]. Novosibirsk, NSTU Publ., 2018, 204 p.
4. Lopatin S. A., Tsyrl'nikov P. G., Kotolevich Y. S., Mikenin P. E., Pisarev D. A., Zagoruiko A. N. [Structured Woven Glass-Fiber IC-12-S111 Catalyst for the Deep Oxidation of Organic Compounds]. *Catalysis in Industry*, 2015, vol.7, no.4, pp.329-334.
5. Lopatin S., Elyshev A., Zagoruiko A. [CFD Modelling of the Structured Cartridges with Glass-Fiber Catalysts]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2023, vol.190, pp.255-267.
6. Zagoruiko A.N., Lopatin S.A., Mikenin P.E., Pisarev D.A., Zazhigalov S.V., Baranov D.V. [Novel structured catalytic systems – cartridges on the base of fibrous catalysts]. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2017, vol.122, pp.460-472.