

بررسی اثر پارامترهای مختلف بر میزان احیاء آلاینده NO توسط آمونیاک روی کاتالیست V_2O_5/TiO_2 در راکتور بستر سیالی

داریوش مولا¹ و جعفر قاجار²

بخش مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشکده مهندسی، دانشگاه شیراز

Email: dmowla@shirazu.ac.ir

چکیده

در این تحقیق، احیاء کاتالیستی انتخابی (SCR) اکسید نیتریک توسط آمونیاک روی یک نوع کاتالیست V_2O_5/TiO_2 در راکتور کاتالیستی با بستر سیالی مورد مطالعه قرار گرفت و یک مدل ریاضی بر اساس تئوری دو فازی بسترهای سیالی، برای این نوع راکتور ارائه گردید. برای حل مدل ارائه شده یک برنامه کامپیوتری نوشته شد که با استفاده از آن، تأثیر پارامترهای عملیاتی (دما و سرعت ظاهری گاز) و غلظت خوراک (NH_3 و NO) بر میزان تبدیل NO در خروجی از راکتور مشخص گردید. نتایج این شبیه سازی نشان داد که بیشترین میزان تبدیل NO در خروجی راکتور در دمای $510^\circ C$ رخ می دهد. در دماهای کمتر از $510^\circ C$ ، سرعت واکنش شیمیایی روی سطح کاتالیست تأثیر عمده بر میزان تبدیل NO توسط آمونیاک دارد در حالی که بالاتر از این دما جذب سطحی NH_3 بر سطح کاتالیست و نفوذ گاز به درون حفرات ذرات کاتالیست تأثیر بیشتری بر میزان تبدیل NO دارد و سبب کاهش میزان تبدیل NO می گردد. در ضمن با بررسی تأثیر غلظت NO ورودی بر میزان تبدیل آن، مشخص گردید که با افزایش غلظت NO ورودی، مکانیزم واکنش اندکی از مدل Eley-Rideal که معمولاً بوسیله آن مکانیزم احیاء کاتالیستی NO با آمونیاک توضیح داده می شود انحراف دارد.

واژه های کلیدی: احیاء کاتالیستی انتخابی، اکسید نیتریک، کاتالیست V_2O_5/TiO_2 ، راکتور بستر سیالی

1- مقدمه

اکسیدهای نیتروژن که به اختصار NO_x نامیده می شوند از مهمترین آلوده کننده های محیط زیست هستند که از منابع مختلفی نظیر وسایل حمل و نقل، کوره ها، نیروگاههای تولید برق، واحدهای اسید نیتریک و ... انتشار یافته و اثرات نامطلوبی بر موجودات زنده بخصوص انسان دارند. در بسیاری از این منابع، اکسیدهای نیتروژن توسط احتراق سوختهای فسیلی تولید می شود. در چنین مواردی، NO_x شامل مخلوطی از 95% NO و 5% NO_2 است [1]. تاکنون روشهای مختلفی برای کنترل انتشار اکسیدهای نیتروژن از گازهای خروجی صنایع بکار گرفته شده است که جذب NO_x به وسیله محلولها، جذب سطحی آن بر مواد جامد و احیاء کاتالیستی و غیر کاتالیستی اکسیدهای نیتروژن از عمده ترین این

1- استاد بخش مهندسی شیمی

2- کارشناسی ارشد مهندسی شیمی

روشها می باشد [2]. از میان روشهای گوناگون، احیاء کاتالیستی انتخابی NO_x توسط آمونیاک به علت بازده بالا، هزینه پایین، بی ضرر بودن محصول نهایی برای محیط زیست و نبود مشکل دفع مواد زائد در مرحله بازیابی، بهترین روش برای حذف اکسیدهای نیتروژن از جریان گاز خروجی از صنایع مختلف به شمار می رود [3].

اساس کار روش احیاء کاتالیستی انتخابی (SCR)، تزریق ماده ای به عنوان عامل احیاء کننده (مانند آمونیاک) به جریان گاز حاوی NO_x و عبور این مخلوط گازی از درون یک راکتور کاتالیستی است که در آن، واکنشهای زیر اتفاق می افتند [3]:



در صورتی که NO_x عمدتاً از NO تشکیل شده باشد واکنش (1) واکنش اصلی و غالب بوده که در حضور اکسیژن اضافی به سرعت روی کاتالیست و در دمای 250 تا 450 °C انجام می شود.

کاتالیستهای مختلفی برای احیاء NO_x به کار گرفته شده اند که از عمده ترین آنها می توان به اکسیدهای فلزی و زئولیتها اشاره کرد. تحقیقات نشان داده است که از میان اکسیدهای فلزی، V_2O_5 بر پایه TiO_2 یکی از بهترین کاتالیستها برای احیاء NO_x است [3]. استفاده از اکسید وانادیم به عنوان جزء فعال در واکنش SCR در دهه 1960 شناخته شد و فعالیت و پایداری ممتاز اکسید وانادیم بر پایه اکسید تیتانیم در دهه 1970 مشخص گردید [3]. در صورتی که گاز حاوی SO_2 باشد اکسید وانادیم واکنش نامطلوب اکسیداسیون SO_2 را تسریع می کند. برای جلوگیری از این واکنش بایستی مقدار اکسید وانادیم در کاتالیست پایین نگه داشته شود. در ضمن مشخص شده است که به کار بردن WO_3 یا MoO_3 در کاتالیست اکسید وانادیم بر پایه اکسید تیتانیم سبب افزایش فعالیت و پایداری کاتالیست شده و اکسیداسیون SO_2 را محدود می کند.

با توجه به مطالب ذکر شده، در این تحقیق با در نظر گرفتن عملکرد یک نوع کاتالیست ویژه، فرایند احیاء کاتالیستی NO توسط آمونیاک در راکتور با بستر سیالی شبیه سازی می شود و اثر پارامترهای عملیاتی (دما و سرعت ظاهری گاز) و غلظت خوراک (غلظت NO و NH_3) بر روی احیاء آلاینده NO مورد بررسی قرار می گیرد.

2- سینتیک واکنش احیاء NO توسط NH_3

مطالعات زیادی در مورد سینتیک و مکانیزم واکنش (1) روی کاتالیستهای مختلف صورت گرفته است. به طور کلی بسته به شرایط واکنش، مکانیزمهای مختلفی در احیاء NO دخالت دارند که مهمترین آنها مکانیزم Eley-Rideal و مکانیزم Langmuir-Hinshelwood می باشد. مطالعات مختلفی نشان داده اند که تحت شرایط معمول واکنش SCR، مکانیزم Eley-Rideal به خوبی می تواند سینتیک واکنش احیاء NO بر روی کاتالیستهای بر اساس V_2O_5 توضیح دهد [1 و 4]. این مکانیزم شامل واکنش بین آمونیاک به شدت جذب شده روی سطح کاتالیست با NO در فاز گاز است. در این حالت مرتبه واکنش نسبت به NO برابر 1 است. در صورتی که سطح کاتالیست به طور کامل توسط آمونیاک پوشیده شود مرتبه واکنش نسبت به NH_3 برابر صفر می باشد [5]. این حالت زمانی اتفاق می افتد که نسبت NH_3/NO بزرگتر از 1 باشد در غیر این صورت بایستی جذب آمونیاک روی سطح کاتالیست را در نظر گرفت. با توجه به این توضیحات، معادله زیر، سرعت ذاتی واکنش (1) را در نسبتهای مختلف NH_3/NO بیان می کند:

$$r_{\text{NO}} = k_1 C_{\text{NO}} \frac{K_{\text{NH}_3} C_{\text{NH}_3}}{1 + K_{\text{NH}_3} C_{\text{NH}_3}} \quad (4)$$

در این رابطه k_1 ، ثابت سرعت مرتبه اول و K_{NH_3} ، ثابت تعادل جذب سطحی NH_3 است. این دو کمیت را می توان به شکل رابطه آرنیوس به صورت توابعی از دما نوشت:

(5)

$$k_1 = A \exp(-E_A / RT)$$

$$K_{NH_3} = K_{NH_3,0} \exp(-H_{ad,NH_3} / RT) \quad (6)$$

در معادلات (5) و (6)، A، فاکتور پیش توان سرعت، E_A ، انرژی فعالسازی واکنش، R، ثابت جهانی گازها، T، دمای مطلق، $K_{NH_3,0}$ ، فاکتور پیش توان جذب سطحی NH_3 و H_{ad,NH_3} آنتالپی جذب سطحی NH_3 می باشند. کوبل و السنر [5]، سینتیک واکنش (1) را بر روی سه نوع کاتالیست تجاری SCR، مورد مطالعه قرار دادند. جدول (1) ترکیب یک نوع از این کاتالیستها موسوم به D21 را نشان می دهد.

جدول 1- درصد وزنی اجزاء کاتالیست D21 [5]

جزء	TiO ₂	WO ₃	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Sulfate	V ₂ O ₅
درصد وزنی	80	9	6	1	1	1	1

مساحت سطح این کاتالیست که طبق روش BET اندازه گیری شده است $60 \text{ m}^2/\text{g}$ است. ضریب نفوذ مؤثر NO درون حفرات کاتالیست ($D_{\text{eff},NO}$) در آزمایشات جداگانه ای تعیین گردید که ارتباط آن با دمای مطلق گاز با استفاده از معادله زیر بیان می شود:

$$D_{\text{eff},NO} = 0.00088935 T^{2.25} / (905.24 T^{0.5} + 1.61255 T^{1.75}), \quad T(K) \quad (7)$$

فاکتورهای پیش توان، انرژی فعالسازی و آنتالپی جذب موجود در روابط (5) و (6)، با استفاده از نتایج آزمایشگاهی حاصل از یک راکتور کاتالیستی با بستر ثابت بدست آمد. اندازه ذرات مورد استفاده $160\text{--}200 \mu\text{m}$ و ترکیب خوراک به صورت $10\% \text{ O}_2$ ، $5\% \text{ H}_2\text{O}$ ، $700\text{--}2000 \text{ ppm NO}$ و نیز NH_3 و بقیه N_2 بود. جدول (2) مقادیر عددی این پارامترها را نشان می دهد [5].

جدول 2- پارامترهای معادله سرعت (4) [5]

پارامتر	واحد	مقدار	خطای استاندارد
A	$\text{cm}^3/(\text{g.s})$	$3/811 \times 10^8$	$2/3 \times 10^8$
E_A	J/mol	69700	3500
$K_{NH_3,0}$	Pa^{-1}	$3/0 \times 10^{-12}$	$6/3 \times 10^{-12}$
H_{ad,NH_3}	J/mol	-137000	12400

برای استفاده از معادله سرعت (4) در طراحی راکتور بایستی انتقال جرم داخلی و خارجی را در نظر گرفت. با توجه به سطح زیاد کاتالیست در نظر گرفته شده، نفوذ گاز درون ذره کاتالیست یک فاکتور مؤثر به حساب می آید. تأثیر انتقال جرم خارجی با توجه به نوع راکتور تعیین می شود.

3- مدل راکتور کاتالیستی با بستر سیالی

در این تحقیق، به منظور مطالعه واکنش احیاء NO توسط NH_3 و اثر پارامترهای مختلف بر آن، از راکتور کاتالیستی با بستر سیالی استفاده و برای آن یک مدل ریاضی ارائه می شود. در اغلب کاربردهای راکتورهای کاتالیستی با بستر سیالی، رژیم جریان درون راکتور، رژیم حبابی است. در این نوع رژیم جریانی، گاز از طریق حبابهایی که حاوی مقدار نسبتاً ناچیزی از ذرات کاتالیست

است و نیز از طریق فاز پیوسته چگال (امولسیون) از درون راکتور عبور می کند. مدل ارائه شده برای بستر سیالی بر اساس تئوری دو فازی است. طبق این تئوری، در فاز حباب ذرات کاتالیست وجود ندارند و واکنش تنها در فاز امولسیون صورت می گیرد. با در نظر گرفتن شرایط پایدار و همدم، حرکت پیستونی گاز در فاز حباب و فاز امولسیون و با صرف نظر کردن از اثر انتقال جرم خارجی بر معادله سرعت واکنش، معادلات موازنه جرم برای NH_3 و NO در حالت یک بعدی بصورت زیر می باشند:

- فاز حباب

$$u_b \frac{dC_{\text{NO},b}}{dz} + k_m a_b (C_{\text{NO},b} - C_{\text{NO},e}) = 0 \quad (8)$$

$$u_b \frac{dC_{\text{NH}_3,b}}{dz} + k_m a_b (C_{\text{NH}_3,b} - C_{\text{NH}_3,e}) = 0 \quad (9)$$

- فاز امولسیون

(10)

$$-u_e \frac{dC_{\text{NO},e}}{dz} + k_m a_b (C_{\text{NO},b} - C_{\text{NO},e}) - (1-\delta)\rho_e \eta k_1 C_{\text{NO},e} \frac{K_{\text{NH}_3} C_{\text{NH}_3,e}}{1 + K_{\text{NH}_3} C_{\text{NH}_3,e}} = 0$$

$$-u_e \frac{dC_{\text{NH}_3,e}}{dz} + k_m a_b (C_{\text{NH}_3,b} - C_{\text{NH}_3,e}) - (1-\delta)\rho_e \eta k_1 C_{\text{NO},e} \frac{K_{\text{NH}_3} C_{\text{NH}_3,e}}{1 + K_{\text{NH}_3} C_{\text{NH}_3,e}} = 0 \quad (11)$$

در معادلات (8) تا (11)، u_e و u_b به ترتیب سرعت گاز در فاز حباب و فاز امولسیون، $C_{\text{NO},b}$ و $C_{\text{NO},e}$ به ترتیب غلظت NO در فاز حباب و فاز امولسیون، k_m ضریب انتقال جرم، a_b مساحت سطح حبابها در واحد حجم بستر، δ کسر حجمی بستر متشکل از حباب، ρ_e چگالی ذرات کاتالیست در فاز امولسیون، η فاکتور تأثیر پذیری کاتالیست، $C_{\text{NH}_3,e}$ غلظت NH_3 در فاز امولسیون و z فاصله از ابتدای بستر می باشند.

شرایط مرزی برای معادلات (10) و (11) عبارت است از:

$$\text{at } z = 0, C_{\text{NO},b} = C_{\text{NO},e} = C_{\text{NO},0} \quad (12)$$

$$\text{at } z = 0, C_{\text{NH}_3,b} = C_{\text{NH}_3,e} = C_{\text{NH}_3,0} \quad (13)$$

$$\text{at } z = 0, C_{\text{NH}_3,b} = C_{\text{NH}_3,e} = C_{\text{NH}_3,0} \quad (14)$$

در معادلات (12) تا (15)، $C_{\text{NH}_3,0}$ و $C_{\text{NO},0}$ به ترتیب غلظت NO و NH_3 در ابتدای بستر است.

پارامترهای موجود در مدل راکتور بستر سیالی (معادلات 8 تا 11) طبق معادلات زیر تعیین می گردند [6 و 7 و 8]:

$$k_m = 0.75u_{mf} + (gD^2 / \bar{d}_b)^{0.25} \quad (16)$$

(17)

$$\bar{d}_b = \frac{1}{H} \int_0^H 0.853[1 + 0.272(u - u_{mf})]^{1/3} (1 + 0.0684)^{1.21}$$

$$a_b = 6\delta / \bar{d}_b \quad (18)$$

$$\delta = (u - u_{mf}) / u_b \quad (19)$$

$$u_b = u - u_{mf} + 0.711\sqrt{g\bar{d}_b} \quad (20)$$

$$u_e = u_{mf} \quad (21)$$

$$\rho_e = \rho_p(1 - \varepsilon_{mf}) \quad (22)$$

$$\eta = 6\sqrt{D_{eff}/(k_1\rho_p)} / d_p \quad (23)$$

در معادلات (16) تا (23)، u_{mf} حداقل سرعت سیالیت، g شتاب گرانش، D ضریب نفوذ گاز، \bar{d}_p قطر متوسط حباب، H ارتفاع بستر، u سرعت ظاهری گاز، ρ_p چگالی ذرات کاتالیست، ε_{mf} تخلخل در حداقل سیالیت، d_p قطر ذرات کاتالیست و D_{eff} ضریب نفوذ مؤثر گاز می باشند.

4- حل معادلات

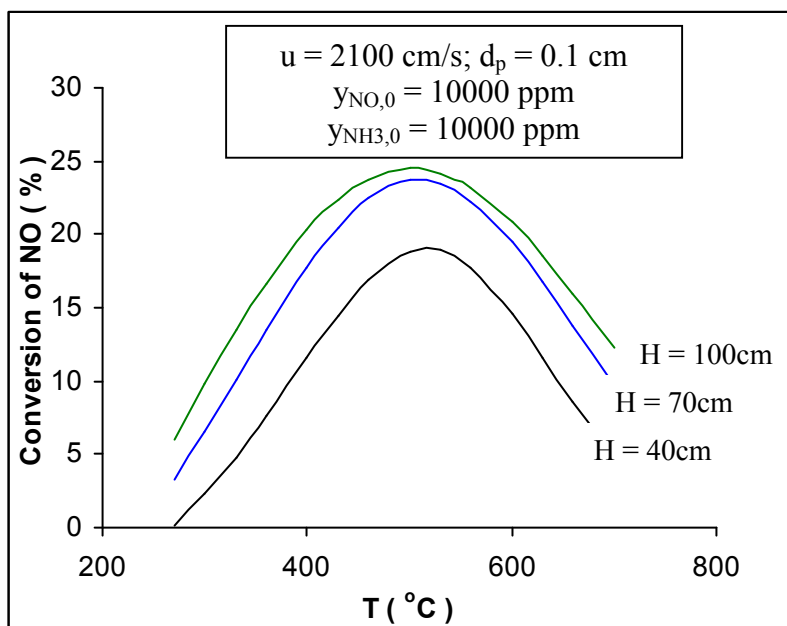
برای حل معادلات بدست آمده (معادلات (8) تا (11) به همراه شرایط مرزی ذکر شده)، برنامه ای با نرم افزار MATLAB تهیه شده است که معادلات دیفرانسیل را به روش رانگ-کوتا مرتبه چهار بطور همزمان حل می نماید. داده های ورودی برنامه شامل ارتفاع بستر، قطر ذرات کاتالیست، دما، سرعت ظاهری گاز و غلظت NO و NH_3 می باشد و در خروجی برنامه غلظت NO و NH_3 در طول راکتور بدست می آید. در ضمن به کمک این برنامه می توان اثر پارامترهای مختلف را بر روی میزان تبدیل NO در خروجی از راکتور مورد بررسی قرار داد.

5- یافته ها و بحث

هدف از این تحقیق بررسی اثر پارامترهای عملیاتی (دما و سرعت ظاهری گاز) و غلظت خوراک (غلظت NO و NH_3) بر روی احیاء NO توسط آمونیاک با استفاده از کاتالیست D21 در راکتورهای با بستر سیالی است که در زیر بدانها اشاره می شود.

5-1- تأثیر دمای واکنش بر میزان تبدیل NO

شکل (1) تأثیر دمای واکنش را بر میزان تبدیل NO در خروجی از راکتور نشان می دهد. در این شکل، $Y_{NO,0}$ و $Y_{NH_3,0}$ به ترتیب کسر مولی NO و NH_3 در ابتدای بستر است. با توجه به شکل (1)، با افزایش دما میزان تبدیل NO افزایش یافته تا اینکه در دمای $510^\circ C$ ، میزان تبدیل به بیشترین مقدار خود می رسد و سپس کاهش می یابد. همچنین با توجه به معادله (23)، فاکتور تأثیر پذیری کاتالیست (η) با افزایش دما به سرعت کاهش می یابد. در نتیجه تا دمای $510^\circ C$ ، تأثیر واکنش شیمیایی بر معادله سرعت مشاهده شده احیاء NO توسط NH_3 بیشتر از فرایند جذب سطحی NH_3 و نیز نفوذ گاز به درون ذرات جامد است. اما فراتر از

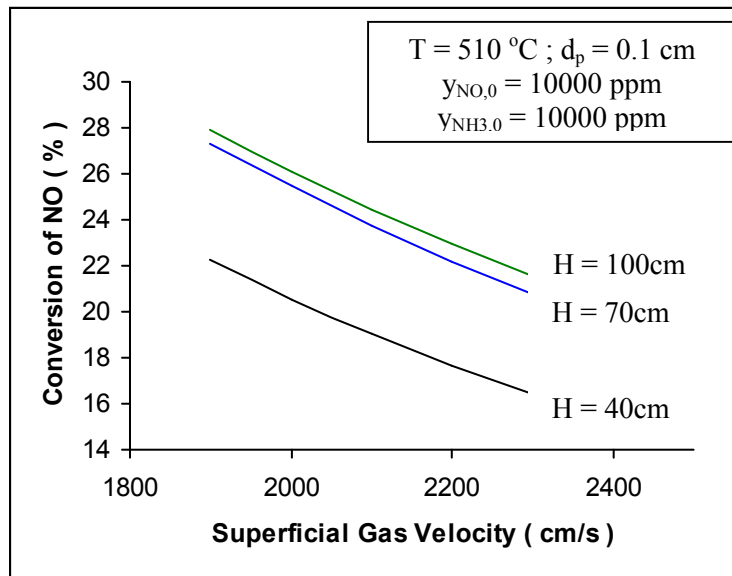


شکل 1- تأثیر دما بر میزان تبدیل NO

این دما جذب آمونیاک و نفوذ گاز به درون ذرات کاتالیست اهمیت بیشتری می یابد و سبب کاهش میزان تبدیل NO می شود (زیرا فرایند جذب سطحی با دما کاهش می یابد). بنابراین محدوده دمایی $450-550^\circ\text{C}$ محدوده بهینه برای انجام واکنش (1) توسط کاتالیست D21 است.

5-2- تأثیر سرعت ظاهری گاز

شکل (2) تأثیر سرعت ظاهری گاز را بر میزان تبدیل NO نشان می دهد. با توجه به این شکل، با افزایش سرعت گاز ورودی به بستر، میزان تبدیل NO کاهش می یابد. در حالت کلی، با افزایش سرعت ورود گاز، میزان تبدیل کاهش می یابد. در سرعتهای ظاهری بالا، در نتیجه زمان ناکافی تماس بین مواد واکنشگر و سطح کاتالیست و یا مقدار ناکافی سایت های فعال کاتالیست برای پذیرش شار زیاد مواد واکنشگر، میزان تبدیل کاهش می یابد.



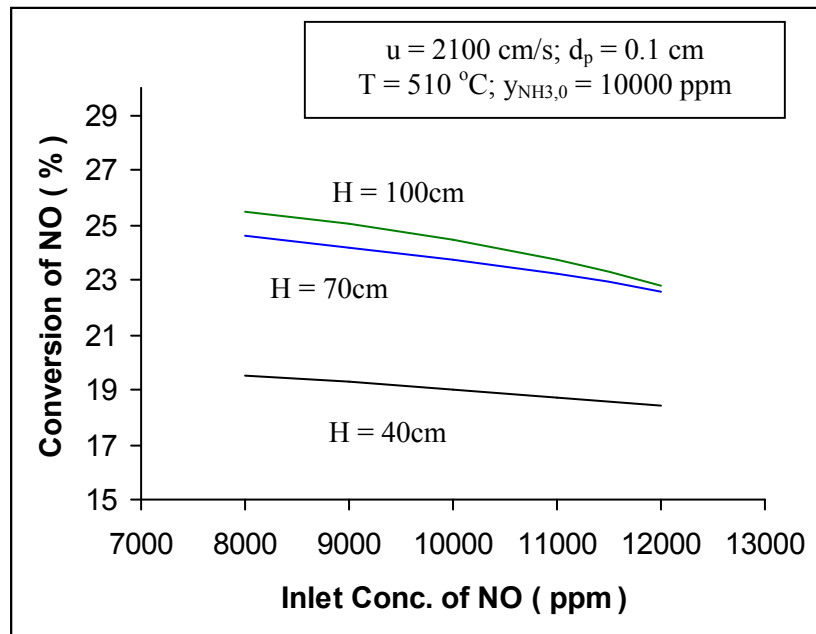
شکل 2- تأثیر سرعت ظاهری گاز بر میزان تبدیل NO

5-3- تأثیر غلظت ورودی NO بر میزان تبدیل آن:

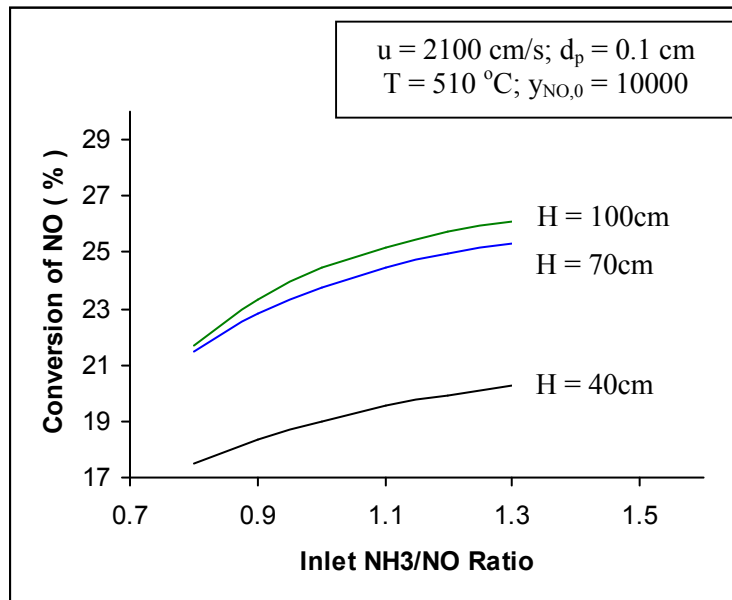
تأثیر غلظت ورودی NO بر میزان احیاء آن در شکل (3) نشان داده شده است. همانطور که در این شکل مشخص است با افزایش غلظت ورودی NO، میزان تبدیل آن اندکی کاهش می یابد. این موضوع نشان می دهد که مکانیزم واکنش احیاء NO توسط NH_3 روی کاتالیست مورد مطالعه اندکی از مکانیزم Eley-Rideal انحراف دارد. به عبارت دیگر، NO به طور مستقیم از فاز گاز با آمونیاک واکنش نمی دهد بلکه ابتدا به طور ضعیف جذب سایتهای فعال کاتالیست می گردد. این نتیجه در تحقیقات متعددی به اثبات رسیده است [5]. لذا برای اینکه معادله (4)، به طور دقیق سرعت واکنش (1) را پیش بینی کند نیاز است که فرایند جذب NO روی سطح کاتالیست را در نظر گرفت.

5-4- تأثیر نسبت NH_3/NO ورودی بر میزان تبدیل NO

تأثیر نسبت NH_3/NO ورودی بر میزان احیاء آن در شکل (4) نشان داده شده است. اگرچه با افزایش نسبت NH_3/NO میزان



شکل 3- تأثیر غلظت ورودی NO بر میزان تبدیل NO



شکل 4- تأثیر نسبت NH_3/NO ورودی بر میزان تبدیل NO

تبدیل NO افزایش چشمگیری می یابد ولی میزان آمونیاک تبدیل نشده و در نتیجه خارج شده از راکتور هم افزایش می یابد. این به نوبه خود می تواند سبب مشکلات جدی همچون تشکیل سولفات آمونیوم در حضور SO_3 گردد [9]. لذا توصیه می شود که طبق ضرائب استوکیومتری واکنش (1) مقدار NH_3 ورودی تقریباً برابر مقدار NO ورودی باشد ($NH_3/NO \approx 0.9-1$).

6- نتیجه گیری

در این تحقیق، فرایند احیاء کاتالیستی انتخابی NO توسط NH_3 روی یک نوع کاتالیست $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ در راکتور بستر سیالی مورد مطالعه قرار گرفت و یک مدل ریاضی برای توصیف عملکرد راکتور جهت فرایند فوق الذکر ارائه گردید. نتایج شبیه سازی انجام شده نشان داد که (1) میزان تبدیل NO در دمای 510°C به حداکثر خود می رسد، (2) با افزایش سرعت ورود گاز به راکتور، میزان تبدیل NO که بیانگر بازده راکتور است کاهش می یابد، (3) با افزایش غلظت NO در گاز ورودی به راکتور، میزان تبدیل NO اندکی کاهش می یابد و (4) اگرچه با افزایش غلظت NH_3 در گاز ورودی به راکتور، میزان تبدیل NO افزایش می یابد ولی به دلایل زیست محیطی توصیه می گردد که نسبت NH_3/NO در گاز ورودی به میزان 1-0/9 باشد.

مراجع

- 1- Busca, G., Lietti, L., Ramis, G., and Berti F., "Chemical and Mechanistic Aspects of the Selective Catalytic Reduction of NO_x by Ammonia over Oxide Catalysts: A Review," Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 18, pp. 1-36, 1998
- 2- منصوری زاده، ا.، شبیه سازی راکتورهای با بستر ثابت و سیالی جهت احیاء NO_x توسط آمونیاک، پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد جنوب تهران، 1379
- 3- Forzatti, P., "Present Status and Perspectives in de- NO_x SCR Catalysis," Applied Catalysis, Vol. 222, pp. 221-236, 2001
- 4- Willi, R., Roduit, B., Koeppl, R.A., Wokaun, A., and Baiker, A., "Selective Reduction of NO by NH_3 over Vanadia-based Commercial Catalyst: Parametric Sensitivity and Kinetic Modeling," Chem. Eng. Sci., Vol. 51, No. 11, pp. 2897-2902, 1996
- 5- Koebel, M., and Elsener, M., "Selective Catalytic Reduction of NO over Commercial De NO_x -catalysts: Experimental Determination of Kinetic and Thermodynamic Parameters," Chem. Eng. Sci., Vol. 53, No. 4, pp. 657-669, 1998
- 6- Davidson, J.F., and Harrison, D., Fluidization, Academic Press, 1971
- 7- Smith, J.M., Chemical Engineering Kinetics, 3rd Ed., McGraw-Hill, 1981
- 8- کانی، د. و لون اسپیل، ا.، مهندسی سیال سازی، چاپ دوم، ترجمه: علوی، ع. و حمیدی، ع.ا.، انتشارات دانشگاه علم و صنعت ایران، 1379
- 9- Lee, I.Y., Kim, D.W., Lee, J.B., and Yoo, K.O., A Practical Scale Evaluation of Sulfated $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ Catalyst from Metatitanic Acid for Selective Catalytic Reduction of NO by NH_3 ," Chem. Eng. Jour., Vol. 90, pp. 267-272, 2002