

© О.І. Іваненко<sup>1</sup>, А.І. Трипольський<sup>2</sup>, М.Д. Гомеля<sup>1</sup>, В.М. Радовенчик<sup>1</sup>, Т.А. Оверченко<sup>1</sup>  
<sup>1</sup> Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Київ, Україна  
<sup>2</sup> Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України, Київ, Україна

## КІНЕТИКА ПРОЦЕСУ ОКИСЛЕННЯ МОНООКСИДУ ВУГЛЕЦЮ НА ОКСИДНО-МАРГАНЦЕВОМУ КАТАЛІЗАТОРІ НА ОСНОВІ ЦЕОЛІТУ

© O. Ivanenko<sup>1</sup>, A. Trypolskyi<sup>2</sup>, M. Gomelya<sup>1</sup>, V. Radovenchik<sup>1</sup>, T. Overchenko<sup>1</sup>  
<sup>1</sup> National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”, Kyiv, Ukraine  
<sup>2</sup> L.V. Pisarzhevskii Institute of Physical Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

## KINETICS OF THE PROCESS OF OXIDATION OF CARBON MONOXIDE ON A ZEOLITE-BASED MANGANESE OXIDE CATALYST

**Мета.** Вивчення кінетики процесу каталітичного окислення монооксиду вуглецю киснем повітря та визначення його лімітуючої стадії.

**Методика досліджень.** Експериментальне дослідження реакції окислення монооксиду вуглецю з використанням металооксидних каталізаторів молекулярним киснем проводили в створеній проточній установці при атмосферному тиску. Каталітичну активність зразків в реакції окислення монооксиду вуглецю характеризували конверсією CO до CO<sub>2</sub> і питомою швидкістю протікання реакції.

**Результати.** Встановлено, що при окисленні монооксиду вуглецю молекулярним киснем за атмосферного тиску в інтервалі температур 200-500 °С кінетика процесу окислення описується рівнянням першого порядку, а реакція на оксидно-марганцевому каталізаторі перебігає у внутрішньо-дифузійному режимі. Розраховано кінетичні параметри процесу, ефективну та істинну константи швидкості, енергії активації та передекспоненційний множник, які можуть бути використані для подальшого розрахунку каталітичного реактора. Показано, що транспорт молекул монооксиду вуглецю всередині гранул каталізатора протікає в кнудсенівському режимі, а реакція не лімітується дифузією монооксиду вуглецю з газового потоку до зовнішньої поверхні каталізатора.

**Наукова новизна** полягає в отриманні кінетичного опису процесу каталітичного окислення монооксиду вуглецю киснем повітря на оксидно-марганцевому каталізаторі на основі цеоліту.

**Практична значимість.** Розраховані кінетичні параметри вказаного процесу дозволяють провести розрахунок каталітичного реактора окислення CO. Вищезазначене технічне рішення створить умови для трансферу отриманої технології на екологічно небезпечні об'єкти критичної інфраструктури, наприклад, підприємства металургійної промисловості.

**Ключові слова:** монооксид вуглецю, каталізатор, окислення, діоксид марганцю, цеоліт, кліноптилоліт, кінетика

**Вступ.** Монооксид вуглецю (CO) відноситься до одного з пріоритетних забруднювачів навколишнього середовища. В середньому, газові викиди багатьох

хімічних і металургійних виробництв можуть містити до 20 % CO [1-3]. З екологічної точки зору CO – високотоксичний газ, небезпечний для життя, який призводить до гіпоксії, задухи і раптової смерті [4]. CO 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]. Тому викиди монооксиду вуглецю складають сьогодні гостру екологічну проблему в галузі забруднення довкілля. Найбільш ефективними для знешкодження CO сьогодні вважаються каталітичні методи. Однак використання в складі каталізаторів благородних металів перешкоджає їх широкому впровадженню. Створення дешевої оксидно-металевої каталітичної системи на основі цеоліту дозволяє вирішувати цю проблему, але відсутність детальних досліджень і прорахунків таких каталізаторів гальмує розробку каталітичного реактора очищення димових газів від CO.

Найбільш успішно метод каталітичного окислення CO застосовується для очищення автомобільних вихлопних газів [6]. Проблеми знешкодження димових газів промислових підприємств залишаються невирішеними через високу вартість та низьку пропускну здатність каталізаторів, які не можуть задовольнити потреби великих підприємств. Наприклад, каталізатор, який використовується для очищення вихлопних газів автомобілів від CO, містить дорогоцінні метали, такі як паладій, платину, родій [7, 8].

Варіантом подолання вказаних перешкод є використання оксидно-металевих каталізаторів. Оксиди металів можуть бути застосовані як в чистому вигляді у формі порошку [9, 10], так і нанесені на гранульований мінеральний носій, наприклад, цеоліт. Саме такий підхід використаний в роботі [11, 12]. Крім благородних металів, високу каталітичну активність в процесах окислення CO проявляють нікель, кобальт і залізо [13]. Широке застосування для окислення CO знайшли гопкаліти складу 60 % MnO<sub>2</sub>, 40 % CuO або 70 % MnO<sub>2</sub>, 30 % CuO, а також Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [14]. Згідно [15], в ряду оксидів перехідних металів, оксиди марганцю і кобальту проявляють найвищу каталітичну активність у процесах окислення CO. У випадку кобальту, найбільш активним оксидом є шпінель Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, в якій кобальт присутній у двох валентних станах (+2 і +3). Аналогічно, оксиди марганцю існують у вигляді ряду стехіометричних і нестехіометричних фаз (MnO, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Mn<sub>5</sub>O<sub>8</sub> і MnO<sub>2</sub>), у яких валентність марганцю змінюється з +2 до +4 [16-18]. За даними публікацій [19, 20], 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 [21]. Такі каталізatori є більш перспективними для масштабного використання в промисловості. Для впровадження оксидно-металевих каталізаторів у виробництво необхідні детальні дослідження процесів каталітичного окислення CO з отриманням кінетичних рівнянь, що допоможе сформулювати уявлення про механізм процесу та визначити оптимальні умови його проведення.

**Основна частина.** Експериментальне дослідження реакції окислення монооксиду вуглецю молекулярним киснем проводили в проточній установці, зображеній на рис. 1, при атмосферному тиску.

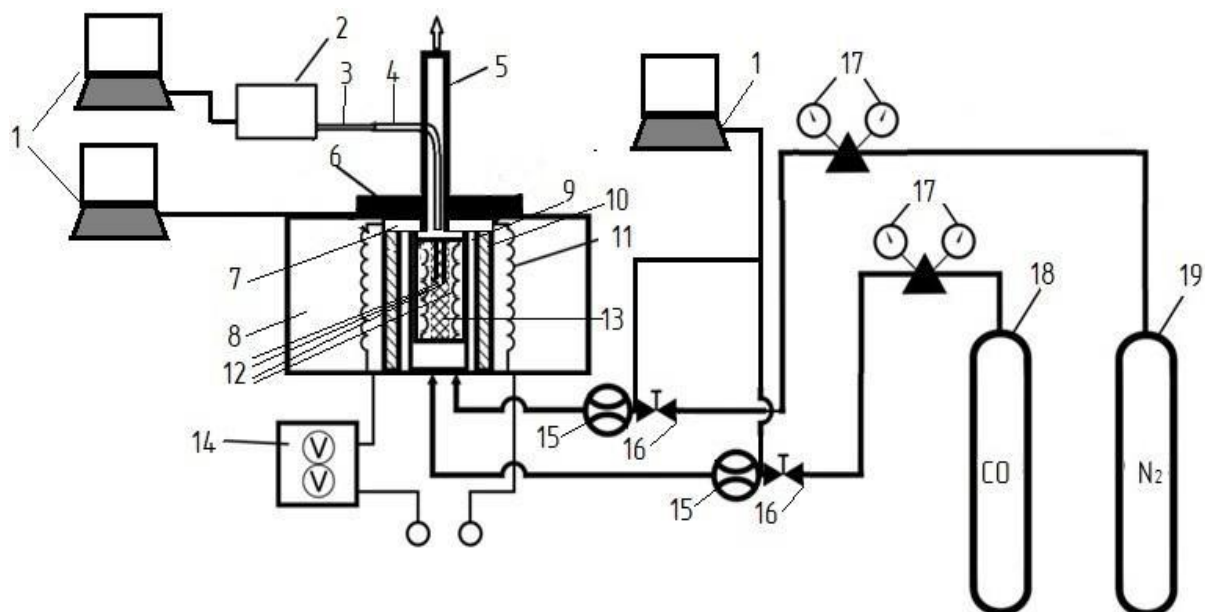


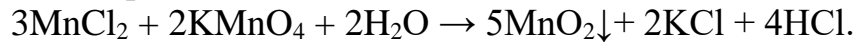
Рис. 1. Схема лабораторної установки для вивчення процесів каталітичного окислення монооксиду вуглецю: 1 – цифровий інтерфейс вимірювань; 2 – газоаналізатор VARIO PLUS industrial analyzer MRU air fair; 3 – газовідбірник газоаналізатора; 4 – трубка для відбору газової суміші з камери в газоаналізатор; 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

У процесі нагрівання постійно контролювали склад газової суміші на вході та виході з термокамери. Концентрацію продуктів реакції аналізували за допомогою газоаналізатора, діапазон вимірювань мольних часток газів в суміші якого складає: CO – від 0 до 10 % з межею допустимої абсолютної похибки  $\pm 0,02$  %,  $O_2$  – від 0 до 21,0 % з межею допустимої абсолютної похибки  $\pm 0,2$  %. 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 200–500 °C. 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.

В якості каталізатора використовували модифікований  $MnO_2$  природний цеоліт Сокирницького родовища, отриманий шляхом фіксації двовалентного іона марганцю в фазі цеоліту з подальшим його окисленням перманганат-іоном. Для одержання модифікованого  $MnO_2$  кліноптилоліту використовували цеолітову

породу Сокирницького родовища з фракцією 3-5-8 мм і хімічним складом, заявленим підприємством виробником (мас. %):  $\text{SiO}_2 - 71,5$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 13,1$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 0,9$ ;  $\text{TiO}_2 - 0,5$ ;  $\text{CaO} - 3,44$ ;  $\text{MgO} - 0,68$ ;  $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} - 3,03$ .

Отримання оксидно-марганцевого каталізатора на основі цеоліту проводили за наступною методикою. Наважку природного цеоліту масою 150 г на 1 год приводили в контакт зі  $150 \text{ см}^3$  0,475М розчину  $\text{MnCl}_2$ . Далі розчин  $\text{MnCl}_2$  декантували і цеоліт протягом 24 годин обробляли 0,316М розчином  $\text{KMnO}_4$ . В результаті такої обробки в макро- та мезопорах відбувається відновлення двозарядного катіону марганцю за реакцією:



При цьому  $\text{MnO}_2$ , в залежності від зовнішнього вигляду утворених ним агломерацій і форми пор цеоліту, може або міцно утримуватися в міжкристалічному просторі цеоліту, або залишати його при незначних механічних впливах. Після модифікування зразок цеоліту відмивався від слабозакріплених на поверхні продуктів модифікації дистильованою водою та витримувався в нормальних умовах до повітряно-сухого стану.

Каталітичну активність зразків в реакції окислення монооксиду вуглецю характеризували конверсією  $\text{CO}$  до  $\text{CO}_2$  і питомою швидкістю протікання реакції.

Конверсію монооксиду вуглецю розраховували за формулою:

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

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

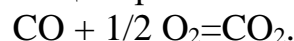
Енергію активації ( $E_a$ ) реакції окислення  $\text{CO}$  розраховували за рівнянням Арреніуса:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT}$$

де  $k$  – константа швидкості реакції,  $\ln k_0$  – константа,  $R$  – універсальна газова стала,  $T$  – абсолютна температура.

Кінетику окиснення монооксиду вуглецю в присутності оксидно-марганцевого каталізатора на основі цеоліту вивчали, досліджуючи залежність ступеня окислення  $\text{CO}$  від об'ємної швидкості газового потоку при постійній концентрації реагентів. Отримані нами експериментальні залежності ступеню перетворення  $\text{CO}$  від часу контакту  $\tau$  показані на рис. 2.

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  $\text{CO}$ , реакція відбувається через послаблення зв'язків у молекулах  $\text{O}_2$  та  $\text{CO}$ , викликане активацією реагуючих компонентів під час їх адсорбції на поверхні каталізатора.

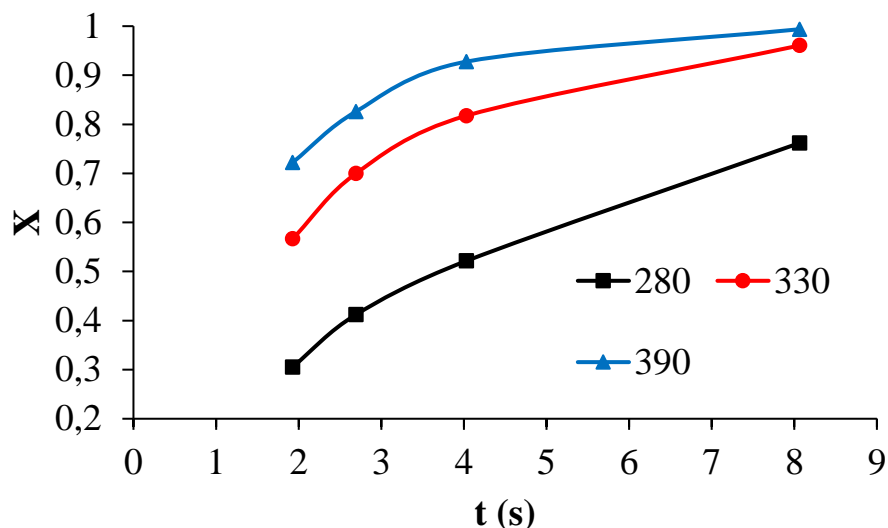
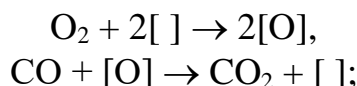


Рис. 2. Ступінь окислення CO на оксидно-марганцевому каталізаторі в залежності від часу контакту за температур 280, 330 і 390 °C

Згідно з літературним даними [14, 22, 23], окислення монооксиду вуглецю на оксидних каталізаторах при підвищеній температурі протікає за стадійним механізмом:



де [ ] – киснева вакансія на поверхні оксиду, [O] – поверхневі атоми кисню.

Відповідно до цього механізму, на першій стадії кисень з газової фази абсорбується на кисневій вакансії оксиду, а 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:

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

де  $r$  – швидкість реакції,  $k_1$  і  $k_2$  – константи швидкості першої та другої стадії,  $C_{\text{O}_2}$  і  $C_{\text{CO}}$  – молярні частки кисню і монооксиду вуглецю відповідно.

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

$$k_1 \cdot C_{\text{O}_2} \gg \sqrt{k_2 \cdot C_{\text{CO}}}.$$

Тоді рівняння швидкості реакції для даного випадку матиме такий вигляд:

$$r = k_2 \cdot C_{\text{CO}}. \quad (1)$$

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:

$$r = k_2 \cdot C_{CO} \cdot \frac{\sqrt{b_{O_2} \cdot C_{O_2}}}{1 + \sqrt{b_{O_2} \cdot C_{O_2}}},$$

де  $b_{O_2} \cdot C_{CO}$  – 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  $1 \ll \sqrt{b_{O_2} \cdot C_{O_2}}$ , рівняння швидкості реакції може бути записане у спрощеному вигляді:

$$r = k_2 \cdot C_{CO}.$$

Таким чином, незважаючи на те, за яким з механізмів відбувається реакція окислення монооксиду вуглецю, за значного надлишку кисню рівняння швидкості реакції збігаються і 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 (1).

У проточному реакторі швидкість реакції змінюється вздовж шару каталізатора. Для реакції першого порядку [19, 24] 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:

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

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  $\tau$  (рис. 3).

З рис. 3 видно, що рівняння (10) добре описує експериментальні дані. Розраховані величини константи швидкості наведені в табл. 1.

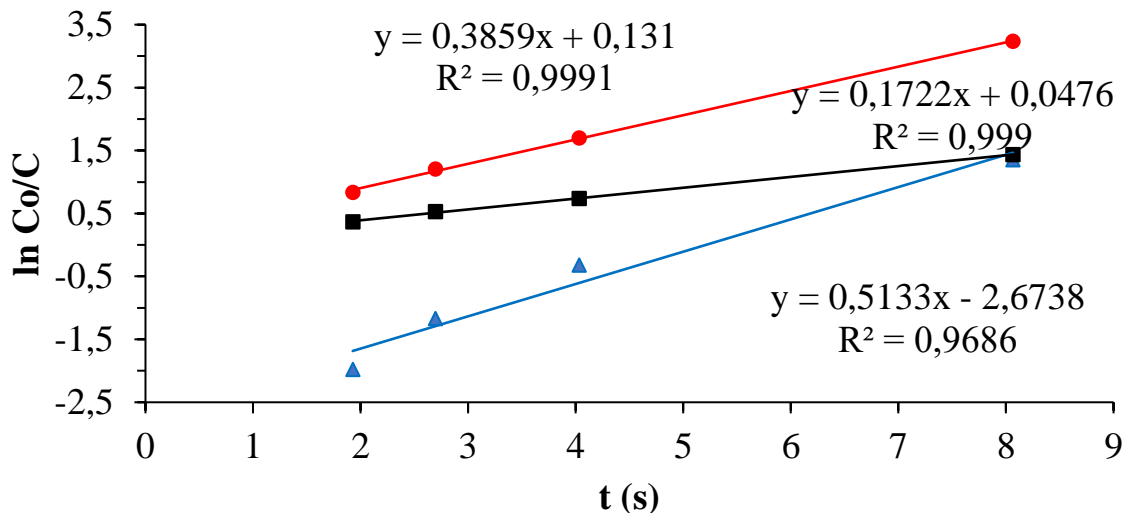


Рис. 3. Лінеаризація рівняння першого порядку в потоці

Константа швидкості реакції окислення СО

Ефективна константа швидкості, $k$ , $\text{с}^{-1}$	Стандартне відхилення	$T$ , $^{\circ}\text{C}$	Істинна константа швидкості, $k_2$ , $(\text{м}^2\text{с})^{-1}$	Передекспоненційний множник, $k_0$ , $(\text{м}^2\text{с})^{-1}$
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	$7,12 \cdot 10^7$	

З Арреніусівської залежності (рис. 4) константи швидкості від температури знайдено значення енергії активації  $E=31$  кДж/моль,  $k_0=160$ .

Таким чином, кінетика процесу окислення СО 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 [14] показує, що енергія активації окислення СО на марганцевих каталізаторах зазвичай становить близько 60 кДж/моль. Отримане у даній роботі значення енергії активації свідчить про протікання реакції окислення СО у внутрішньо-дифузійному режимі. В цьому випадку розрахована константа швидкості реакції є ефективною і для реакції, яка описується кінетичним рівнянням першого порядку (9) має вигляд:

$$k = \sqrt{k_2} \cdot D^*, \quad (2)$$

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 (2), можна стверджувати, що коефіцієнт дифузії  $D$  в порах каталізатора буде близький до коефіцієнта молекулярної взаємної дифузії СО в порі, коли довжина вільного пробігу молекули СО буде більше діаметру пор каталізатора. Враховуючи, що розрахована за [25] середня довжина вільного пробігу молекули СО в умовах експерименту становить приблизно  $1,1 \cdot 10^{-7}$  м, що значно перевищує середній розмір пор каталізатора, дифузія монооксида вуглецю протікає в кнудсеновській області, і коефіцієнт дифузії може бути розрахований за формулою:

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

де  $RT$  – добуток універсальної газової сталої і абсолютної температури,  $M$  – молекулярна маса СО,  $d$  – середній діаметр пор, м. Відповідно до рівняння (3), за  $T=560$  К коефіцієнт дифузії  $D^* = 3,7 \cdot 10^{-9}$  м<sup>2</sup>/с. Точне значення  $D^*$  може бути знайдено експериментально методом діафрагм.

Використовуючи коефіцієнт дифузії Кнудсена  $D^*$ , за рівнянням (2) можна розрахувати істинну константу швидкості реакції окислення  $k_2$ , яка приведена в табл. 1. За залежністю істинної константи швидкості реакції окислення від температури (рис. 5) розрахована істинна енергія активації реакції окислення CO на окисдно-марганцевому каталізаторі, яка склала 61 кДж/моль. У тій же таблиці наведено значення передекспоненційного множника константи швидкості реакції окислення CO.

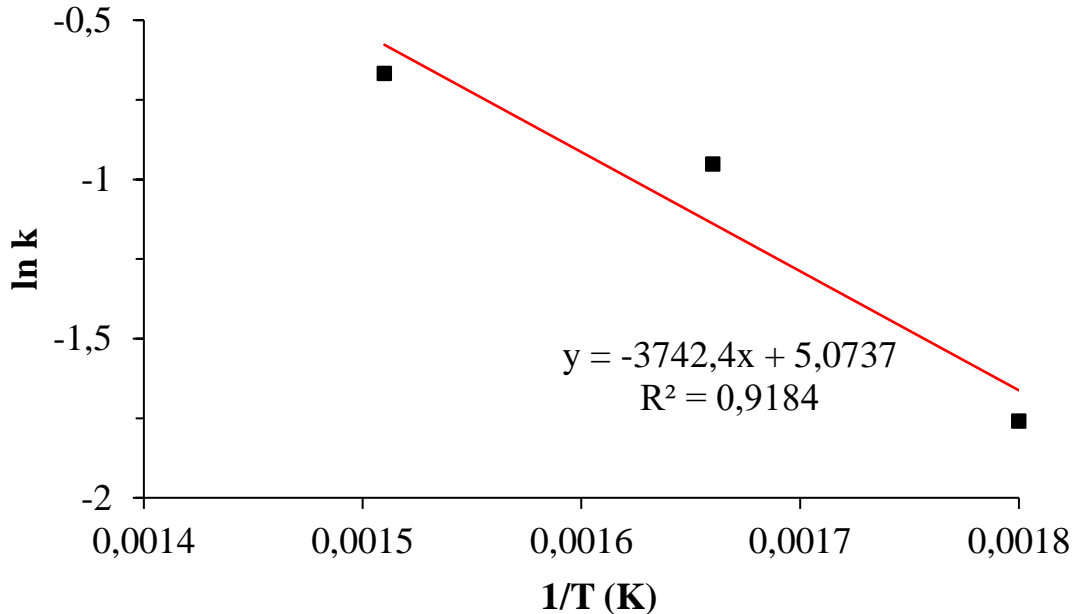


Рис. 4. Залежність ефективної константи швидкості  $k$  від температури

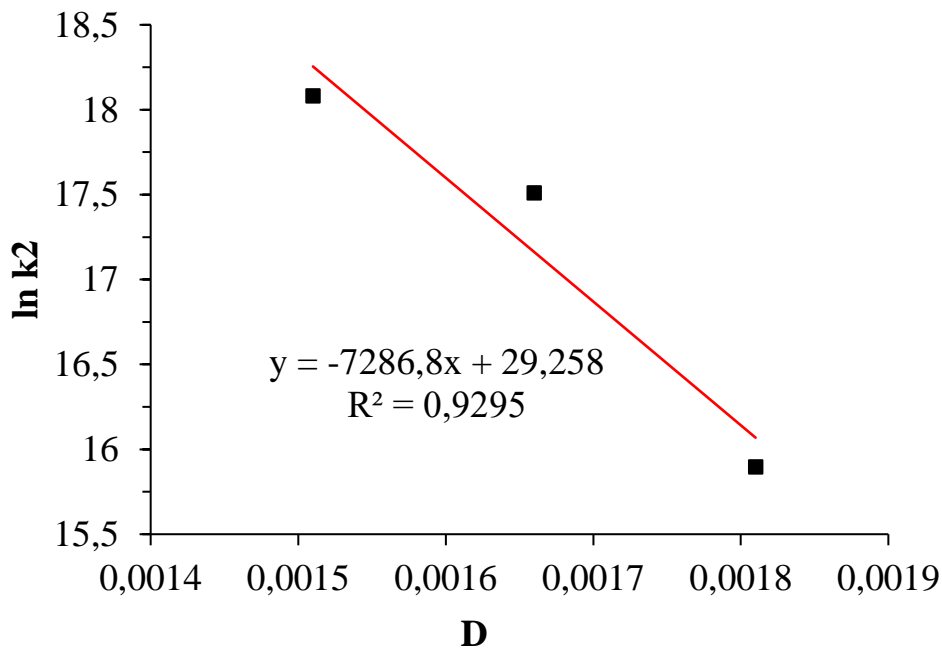


Рис. 5. Залежність константи швидкості  $k_2$  від температури

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 незалежно від істинної енергії активації, що значно менше визначеної у даній роботі ефективної енергії активації. Крім того, критерієм протікання реакції в зовнішньо-дифузійній області є число Карберрі ( $Ca$ ). У випадку, якщо процес контролюється зовнішнім масопере- носом, повинна виконуватися така умова:

$$Ca = \frac{r_{abs}}{k_f \cdot \left( \frac{6W}{d_p \cdot \rho_p} \right) \cdot C} > 0,05,$$

де  $r_{abs}$  – швидкість реакції, яка спостерігається у даних умовах, моль/с;  $w$  – маса каталізатора, г;  $\rho_p$  – насипна щільність каталізатора, 2,37 г/см<sup>3</sup>;  $C$  – концентрація СО, моль/м<sup>3</sup>;  $k_f$  – коефіцієнт масопередачі, м/с.

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

$$r_{abs} = k \cdot C.$$

Коефіцієнт масопередачі  $k_f$  знаходиться з критерію Шервуда за рівнянням:

$$k_f = \frac{Sh \cdot D}{d_p},$$

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

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

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

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 [26]:

$$Re = \frac{w_0 \cdot d_0}{\nu},$$

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

В наших дослідженнях каталітичний реактор має діаметр  $D = 5,6$  см = 0,056 м, висота  $H = 0,055$  м, об'єм  $V = 1,35 \cdot 10^{-4}$  м<sup>3</sup>. Насипна маса каталізатору складає 1114,6 кг/м<sup>3</sup>. Маса завантаження каталізатора становить 0,15 кг.

Об'єм однієї сферичної часточки каталізатора дорівнює  $9,82 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3$ . Об'єм усіх часточок дорівнює  $V_0 = n \cdot 9,82 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3$ .

Кількість часточок  $n$  знайдемо, ділячи масу каталізатора  $0,15 \text{ кг}$  на густину матеріалу каталізатора  $2370 \text{ кг/м}^3$ , отримуємо  $n = 644$ . Значення об'єму каталізатора  $V_0 = 6,33 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$ . Пористість каталізатора складає  $\varepsilon = (1,35 \cdot 10^{-4} - 6,33 \cdot 10^{-5}) / 1,35 \cdot 10^{-4} = 0,53$ .

Тоді швидкість газу в каналах можна розрахувати як  $w_0 = w/\varepsilon$ . Враховуючи, що в випадку швидкості проходження газової суміші через реактор  $v = 2 \text{ дм}^3/\text{хв} = 3,3 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{с}$ , то при діленні даного значення на площу перетину реактора отримуємо  $w = 0,0134 \text{ м/с}$ . Тоді  $w_0 = 0,0134/0,53 = 0,025 \text{ м/с}$ .

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

Для розрахунку критерію Рейнольдса враховуємо, що еквівалентній 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 –  $0,56 \text{ кг/м}^3$ .

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

Критерій Шервуда дорівнює:

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

Коефіцієнт 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  $\text{CO}$  з газового потоку до зовнішньої поверхні каталізатора. Таким чином, реакція окислення  $\text{CO}$  при використанні оксидно-марганцевого каталізатора на основі природного цеоліту перебігає у внутрішньо-дифузійній області.

**Висновки.** 1. Кінетика процесу окислення монооксиду вуглецю киснем повітря на оксидно-марганцевому каталізаторі на основі цеоліту описується рівнянням першого порядку. Розраховано кінетичні параметри процесу – ефективну та істинну константи швидкості і енергію активації. Визначена в роботі енергія активації становить  $31 \text{ кДж/моль}$ . Використовуючи критеріальні залежності у вигляді критерію Карберрі, показано, що реакція окислення монооксиду вуглецю киснем повітря не лімітується дифузією  $\text{CO}$  з газового потоку до зовнішньої поверхні каталізатора. Показано також, що транспорт молекул монооксиду вуглецю всередині гранул каталізатора протікає в кнудсеновському режимі.

2. Отримання результатів у вигляді кінетичного опису процесу каталітичного

окислення монооксиду вуглецю киснем повітря на окисдно-марганцевому катализаторі на основі цеоліту дозволить провести розрахунок каталітичного реактора окислення СО для подальшого впровадження процесу у промислове виробництво.

#### Перелік посилань

1. Петров, А. Ю., & Синицин, С. А. (2014). Каталитическая детоксикация дымовых газов в нефтеперерабатывающей промышленности. *Технология нефти и газа*, 2(91), 18–23.
2. Karvatskii, A., Lazariev, 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.  
<http://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. *Енерготехнології та ресурсосбереження*, (3), 21–34.  
<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. 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.  
<http://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118838>
7. Nishihata, Y., Mizuki, J., Akao, T., Tanaka, H., Uenishi, M., Kimura, M., Okamoto, T., & Hamada, N. (2002). Self-regeneration of a Pd-perovskite catalyst for automotive emissions control. *Nature*. (418). 164–167.  
<https://doi.org/10.1038/nature00893>
8. Schubert, M. M., Hackenberg, S., Van Veen, A. C., Muhler, M., Plzak, V., & Behm, 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*, (1). 113–122.  
<https://doi.org/10.1006/jcat.2000.3069>
9. Panov, Ye., 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.  
<https://doi.org/10.15587/1729-4061.2019.162474>
10. 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.  
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b04985>
11. Rakitskaya, T. L., Kiose, T. A., Vasylechko, V. O., Volkova, V. Ya., & 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.  
<https://doi.org/10.30970/cma4.0186>
12. 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.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.spjpm.2017.03.001>

13. Борщ, В. Н., Пугачева, Е. В., & Жук, С. Я. (2008). Многокомпонентные металлические катализаторы глубокого окисления СО и углеводородов. *Доклады Академии Наук*, 419 (6), 775–777.
14. Golodets, G. I. (1983). Heterogeneous catalytic reactions involving molecular oxygen. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19840880523>
15. Крылов, О. В. (1976). *Катализ неметаллами*. Химия.
16. 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  $MnO_2 \rightarrow MnO$ . *Thermochimica Acta*, (2), 171–181. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(97\)00258-X](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(97)00258-X).
17. 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. *Journal of Physical Chemistry B*, 110 (48), 24450–24456. <https://doi.org/10.1021/jp064941v>
18. Iablokov, V., Frey, K., Geszti, O., & Kruse, N. (2010). High Catalytic Activity in CO Oxidation over  $MnO_x$  Nanocrystals. *Catalysis Letters*, 134(3-4), 210–216. <https://doi.org/10.1007/s10562-009-0244-0>
19. Ramesh, K., Chen, L., Chen, F., Liu, Y., Wang, Z., & Han, Y. (2008). Re-investigating the CO oxidation mechanism over unsupported  $MnO$ ,  $Mn_2O_3$  and  $MnO_2$  catalysts. *Catalysis Today*, 131(1-4), 477–482. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.10.061>.
20. 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. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.09.031>.
21. 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. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00296-X](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00296-X).
22. Боресков, Г. К. (1988). *Гетерогенный катализ*. Наука.
23. Centi, G., Arena, G. E., & Perathoner, S. (2003). Nanostructured catalysts for  $NO_x$  storage-reduction and  $N_2O$  decomposition. *Journal of Catalysis*, (216), 443–454. [https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(02\)00072-6](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(02)00072-6)
24. Wang K., & Zhong P. A. (2010). Kinetic study of Co oxidation over the perovskite-like oxide  $LaSrNiO_4$ . *Journal of the Serbian Chemical Society*, (2), 249–258. <https://doi.org/10.2298/JSC1002249W>.
25. Савельев, И. В. (1970). *Курс общей физики. Том 1. Механика, колебания и волны, молекулярная физика. Издание 4-е, переработанное*. Издательство «Наука».
26. Мікульонок, І. О. (2014). *Механічні, гідромеханічні і масообмінні процеси та обладнання хімічної технології*. НТУУ «КПІ».

#### АННОТАЦІЯ

**Цель исследования** – изучение кинетики процесса каталитического окисления монооксида углерода кислородом воздуха и определения его лимитирующей стадии.

**Методика.** Экспериментальное исследование реакции окисления монооксида углерода с использованием металлооксидных катализаторов молекулярным кислородом проводили в созданной проточной установке при атмосферном давлении. Каталитическую активность образцов в реакции окисления монооксида углерода характеризовали конверсией СО до  $CO_2$  и удельной скоростью протекания реакции.

**Результаты.** Установлено, что при окислении монооксида углерода молекулярным кислородом при атмосферном давлении в интервале температур 200-500 °С кинетика процесса окисления описывается уравнением первого порядка, а реакция на оксидно-марганцевом катализаторе протекает во внутри-диффузионном режиме. Рассчитаны кинетические параметры процесса, эффективную и истинную константы скорости, энергии активации и предэкспоненциальный множитель, которые могут быть использованы для дальнейшего расчета каталитического реактора. Показано, что транспорт молекул монооксида углерода внутри гранул катализатора протекает в кнудсеновском режиме, а реакция не лимитируется диффузией монооксида углерода из газового потока к внешней поверхности катализатора.

**Научная новизна** заключается в получении кинетического описания процесса каталитического окисления монооксида углерода кислородом воздуха на оксидно-марганцевом катализаторе на основе цеолита.

**Практическое значение.** Рассчитаны кинетические параметры указанного процесса позволяют провести расчет каталитического реактора окисления СО. Выше указанное техническое решение создаст условия для трансфера полученной технологии на экологически опасные объекты критической инфраструктуры, например, предприятия металлургической промышленности.

**Ключевые слова:** *монооксид углерода, катализатор, окисление, диоксид марганца, цеолит, клиноптиллолит, кинетика.*

#### ABSTRACT

**Purpose.** Investigation of the kinetics of the process of catalytic oxidation of carbon monoxide with atmospheric oxygen and determination of its limiting stage.

**The methods.** An experimental study of the oxidation reaction of carbon monoxide using metal oxide catalysts with molecular oxygen was carried out in a created flow-through unit at atmospheric pressure. The catalytic activity of the samples in the oxidation of carbon monoxide was characterized by the conversion of CO to CO<sub>2</sub> and the specific rate of the reaction.

**Findings.** It was found that when carbon monoxide is oxidized by molecular oxygen at atmospheric pressure in the temperature range 200-500 °C, the kinetics of the oxidation process is described by a first-order equation, and the reaction on a manganese oxide catalyst proceeds in an intra-diffusion mode. The kinetic parameters of the process, the effective and true rate constants, activation energies and overexposure factor have been calculated, which can be used for further calculation of the catalytic reactor. It was shown that the transport of carbon monoxide molecules inside the catalyst granules proceeds in the Knudsen mode, and the reaction is not limited by the diffusion of carbon monoxide from the gas flow to the outer surface of the catalyst.

**The originality.** It consists in obtaining a kinetic description of the catalytic oxidation of carbon monoxide with atmospheric oxygen on a manganese oxide catalyst based on zeolite.

**Practical implication.** Calculated kinetic parameters of the specified process make it possible to calculate the catalytic reactor for oxidation of CO. The above technical solution will create conditions for the transfer of the obtained technology to environmentally hazardous critical infrastructure facilities, for example, metallurgical enterprises.

**Keywords:** *carbon monoxide, catalyst, oxidation, manganese dioxide, zeolite, clinoptilolite, kinetics.*