

Razgradnja dušikovog monoksida u katalitičkom monolitnom reaktoru

KUI 22/2003
Prispjelo 5. svibnja 2003.
Prihvaćeno 26. svibnja 2003.

L. Zrnčević, T. Brajdić i V. Tomašić

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu
Marulićev trg 19, HR-10000 Zagreb

U radu je istražen utjecaj procesnih varijabla na ukupnu brzinu razgradnje dušikovog monoksida na različito pripremljenim monolitnim katalizatorima (različiti omjer kordijerita i Cu/ZSM-5 zeolita; različita količina veziva). Reakcija je izučavana u eksperimentalnom monolitnom reaktoru.

Modeliranje monolitnog reaktora provedeno je primjenom dvodimenzijskog (2D) heterogenog modela. Pri izvođenju modela uzete su u obzir sljedeće pretpostavke: stacionarnost rada, izotermni uvjeti, laminarno strujanje reakcijske smjese te neznatan pad tlaka kroz kanal. Reaktorski model je izveden uz predodžbu konvekcijskog prijenosa i radijalne difuzije u fluidu te uz predodžbu unutarfazne difuzije u aksijalnom i radijalnom smjeru i kemijske reakcije u katalitičkom sloju. Reakcija katalitičke razgradnje dušikovog monoksida opisana je mehanističkim Langmuir-Hinshelwoodovim kinetičkim modelom. Obrada kinetičkih podataka provedena je izmjenjenom diferencijalnom metodom, a procjena parametara modela primjenom Nelder-Meadove metode nelinearne regresije.

Dobiveno je dobro slaganje između eksperimentalnih i teorijski dobivenih vrijednosti. Nađeno je da u promatranom eksperimentalnom reaktoru najveći otpor predstavlja prijenos tvari međufaznom difuzijom.

Ključne riječi: Katalitička razgradnja NO, Cu/ZSM-5, prijenos tvari, modeliranje, monolitni reaktor

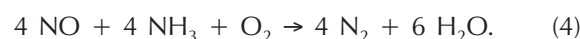
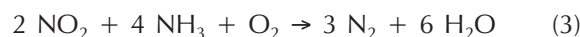
Uvod

Monolitne strukture imaju značajnu ulogu pri rješavanju problema u zaštiti okoliša, posebice onih vezanih uz emisiju onečišćujućih tvari u atmosferu.^{1–3} Monolitni katalizatori i/ili reaktori počeli su se primjenjivati 70-ih godina prošlog stoljeća i od tada je njihova upotreba u stalnom porastu. Najviše se upotrebljava za *pročišćavanje ispušnih plinova iz automobila*.^{4–7} Pritom monolitni katalizatori ili tzv. katalizatori s trostrukim djelovanjem omogućavaju istovremeno uklanjanje ugljikovog monoksida, dušikovih oksida i nesagorjelih ugljikovodika, što je opisano izrazima:



gdje je CH_i oznaka za različite ugljikovodike. Katalizatori koji se rabe u katalitičkim pretvornicima za obradu ispušnih plinova sastoje se od smjese plemenitih metala (Pt-Pd-Rh), najčešće na Al₂O₃ kao nosiocu te različitih aditiva (CeO₂, Ni i dr.) koji se uglavnom nanose na keramičke (kordijerit), a rjeđe na metalne podloge monolitne strukture. Sljedeće je veliko područje primjene monolitnih katalizatora *selektivna katalitička redukcija (SCR) dušikovih oksida* (NO_x; x = 1,2) s amonijakom kao reducensom u uvjetima suviška kisika. To je istodobno jedna od najprihvatljivijih metoda (eng. *Best Available Technology*, BAT) za pročišćavanje ispušnih ili dimnih plinova iz velikih stacio-

narnih izvora, kao što su energetska postrojenja, postrojenja za proizvodnju HNO₃ i dr.^{4,8} Navedena reakcija može se opisati sljedećim izrazima:



Na brzinu navedenog katalitičkog procesa u znatnoj mjeri utječu varijable kao što su temperatura, sastav i izvedba katalizatora te omjer NH₃/NO_x.^{4,8} Kao katalizatori obično se rabe V₂O₅-WO₃-TiO₂ na odgovarajućim nosiocima, najčešće keramičkim ili metalnim monolitnim strukturama.^{8,9} Navedeni katalizatori pokazuju veliku aktivnost pri temperaturama od 573 do 673 K. Pri nižim temperaturama znatnu aktivnost pokazuju plemeniti metali (Pt, Pd i dr.), a pri višim temperaturama različiti zeoliti.^{10,11}

Osim u spomenutim procesima koji se zasnivaju na tzv. "end of pipe" pristupu monolitni katalizatori su pokazali veliku učinkovitost i u preventivnim procesima u kojima se izbjegava ili smanjuje nastajanje onečišćujućih tvari na samom izvoru. Primjerice, to se odnosi na *proces katalitičkog izgaranja metana* u plinskim turbinama. Osnovna je značajka katalitičkog izgaranja goriva neznatno nastajanje tzv. "termičkih" NO_x, jer prisutnost katalizatora omogućava provođenje procesa sagorijevanja pri znatno nižim temperaturama.¹²

Općenito, monolitne strukture imaju brojne prednosti u odnosu na tradicionalne izvedbe katalizatora i reaktora,

kao što su velika specifična površina u odnosu na ukupni obujam, neznatan pad tlaka, dobar prijenos tvari između različitih faza, u većini slučajeva neznatan otpor prijenosu tvari unutarfaznom difuzijom kroz katalitički sloj, dobre toplinske i mehaničke značajke i dr.¹³ Iz tog razloga se provode brojna istraživanja u kojima se razmatra mogućnost uporabe monolitnih reaktora kao zamjene za konvencionalne višefazne reaktore, kao što su suspenzijski reaktori, prokapni kolonski reaktori te reaktori s nepokretnim slojem katalizatora. To se posebice odnosi na procese hidriranja u tekućoj fazi, procese oksidacije organskih spojeva u vodenim otopinama te različite biokemijske i ostale procese.^{2,14} Trenutačno u svijetu postoji samo jedan primjer komercijalne industrijske uporabe monolitnog reaktora u višefaznom procesu, a to je hidriranje alkil-antrakinona pri proizvodnji H_2O_2 .

Sve veća primjena monolitnih reaktora u različitim katalitičkim procesima, dovela je do potrebe za razvojem odgovarajućih matematičkih modela pomoću kojih se može predvidjeti njihovo ponašanje u različitim radnim uvjetima. Matematički modeli monolitnih reaktora mogu biti različitog stupnja složenosti. Općenito, složenost matematičkog modela ovisi o načinu prijenosa tvari do katalitičkog sloja i kroz njega, toplinskom učinku reakcije, geometriji kanala monolita, složenosti kinetičkog modela reakcije, poznavanju potrebnih parametara i drugim čimbenicima. U literaturi se navode različiti modeli koji se s obzirom na broj prostornih varijabli dijele na jednodimenzijske (1D),^{15,16} dvodimenzijske (2D),^{17,18} pa čak i trodimenzijske (3D).^{19,20} Općenito, model koji će se rabiti za stvarnu izvedbu reaktora mora zadovoljiti fizičku sliku procesa, mora sadržavati parametre koji su poznati ili izračunati s dovoljnom točnošću, a također mora biti jednostavan i prihvatljiv, zavisno o njegovoj namjeni.

U ovom radu prikazani su rezultati teorijskog i eksperimentalnog izučavanja razgradnje dušikovog monoksida u katalitičkom monolitnom reaktoru. Eksperimentalni rezultati dobiveni su uporabom monolitnog katalizatora koji se sastojao od smjese kordijeritne keramike i zeolita Cu/ZSM-5 kao katalitički aktivne komponente. Da bi se opisao proces neposredne katalitičke razgradnje NO u eksperimentalnom monolitnom reaktoru, predložen je dvodimenzijski (2D) heterogeni model. Pritom je posebna pozornost posvećena izučavanju utjecaja međufazne i unutarfazne difuzije na ukupnu brzinu reakcije u reaktoru.

Eksperimentalni dio

Priprema monolitnog katalizatora

Polazne komponente za pripremu monolitnog katalizatora bile su komercijalna kordijeritna keramika ("Corning") i zeolit ZSM-5 ("Leuna-Katalysatoren"; $SiO_2/Al_2O_3 = 27$) koji je izvorno bio u protonskom obliku.

Primjenom postupka opisanog u literaturi²¹ dobiven je Na-oblik, a zatim je provedena ionska izmjena u vodenoj otopini $Cu(C_2H_3O_2)_2$ koncentracije 0,01 mol dm^{-3} .

Nakon filtracije uzorak zeolita sušio se tijekom noći na sobnoj temperaturi. Tako dobiveni Cu/ZSM-5 zeolit imao je $w_{Cu} = 1,99$ %-tni udjel bakra.

Monolitni katalizatori pripremljeni su miješanjem kordijerita i Cu/ZSM-5 zeolita u omjerima 1:1 (uzorak KM1) i 1:2 (KM2 i KM3) te uz dodatak različitih volumena Na-silikata, koji se rabio kao vezivo: 0,2 ml Na-silikata/3 g smjese (KM1 i KM2), te 0,1 ml Na-silikata/3 g smjese (KM3). Tako pripremljena smjesa unesena je u kalup i prešana. Pripremljeni su monolitni katalizatori oblika šupljeg valjka. Geometrijske značajke monolitnog katalizatora: duljina – 36 mm; debljina katalitičkog sloja – 1,65 mm; promjer kanala – 2,5 mm. Monolitni katalizatori sušeni su tijekom noći na sobnoj temperaturi, a zatim dva sata pri 375 K.

Određivanje fizičko – kemijskih značajki katalizatora

Fizičke značajke katalizatora, kao što su: specifična površina, ukupni obujam pora i srednji promjer pora, određene su na instrumentu ASAP 2000 ("Micromeritics") na osnovi dušikovih adsorpcijsko-desorpcijskih izoterma.

Opis rada i aparature

Reakcija neposredne katalitičke razgradnje dušikovog monoksida izučavana je u katalitičkom monolitnom reaktoru pri različitim temperaturama (573–773 K), različitim vremenima zadržavanja reakcijske smjese u reaktoru te kod atmosferskog tlaka. Kao početni reaktant rabio se 4 % NO/He ("Messer Griesheim"). Vrijeme zadržavanja reakcijske smjese u reaktoru mijenjano je promjenom ukupnog protoka reakcijske smjese uz konstantan obujam (ili duljinu) monolitnog katalizatora. Neposredno prije reakcije provodila se "in situ" toplinska obrada katalizatora pri temperaturi od 773 K u struji helija ($50\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$) tijekom dva sata.

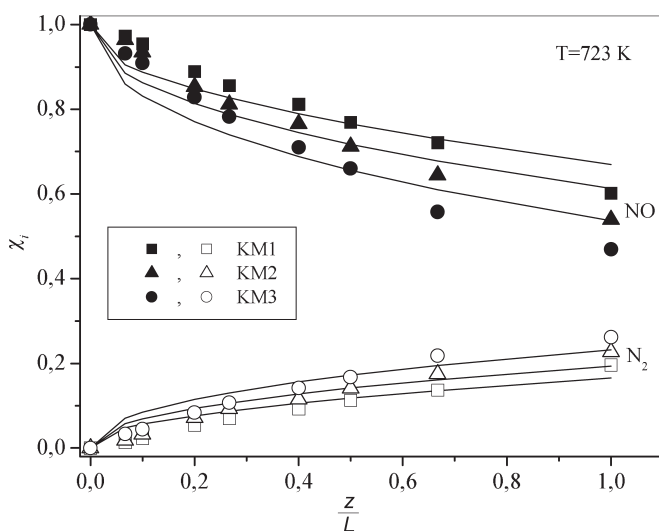
Analiza reakcijske smjese na ulazu i izlazu iz reaktora provedena je plinskom kromatografijom ("Varian 3300"). Reakcija je praćena do uspostavljanja stacionarnog stanja (30 minuta nakon početka reakcije). Detaljniji opis aparature i izvedba mjerenja dani su u ranijim radovima.^{22–24}

Rezultati i rasprava

Svrha ovog rada bila je priprema monolitnog katalizatora s poroznim stijenkama, izučavanje aktivnosti tako pripremljenog katalizatora u reakciji neposredne katalitičke razgradnje NO te modeliranje eksperimentalnog monolitnog reaktora kao i provjera modela usporedbom s eksperimentalnim rezultatima.

Na temelju ranijih istraživanja nađeno je da Cu/ZSM-5 zeolit u praškastom obliku pokazuje veliku aktivnost u reakciji neposredne katalitičke razgradnje NO. Da bi se omogućila njegova uporaba u realnim uvjetima, potrebno ga je prevesti u oblik pogodan za praktičnu primjenu. U ovom radu izučavana je aktivnost monolitnog katalizatora koji se sastojao od smjese Cu/ZSM-5 zeolita (1,99 % Cu) i kordijeritne keramike, uz dodatak neznatne količine veziva. Dodatak kordijerita bio je nužan da bi se postigla potrebna mehanička čvrstoća monolitnog katalizatora, što je jedan

od bitnih zahtjeva koji moraju biti ispunjeni da bi se katalizator mogao rabiti u realnim uvjetima. Dodatak Na-silikata bio je potreban da bi se olakšalo oblikovanje katalizatora i prevođenje u monolitni oblik u kasnijim fazama pripreve. Primjenom metoda opisanih u eksperimentalnom dijelu određene su fizičke značajke dobivenog monolitnog katalizatora. Nađeno je da ukupni specifični obujam pora iznosi $7,13 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3 \text{ g}^{-1}$, prosječni promjer pora 16,66 nm, dok je poroznost iznosila 38,4 %.



Slika 1 – Usporedba eksperimentalnih rezultata (točke) s vrijednostima dobivenim prema pretpostavljenom 2D modelu (linije) za različite monolite pri temperaturi od 723 K. Procijenjeni parametri reaktorskog modela (k , K) i srednja kvadratna odstupanja dani su u tablici 1.

Fig. 1 – Comparison between experimental data (points) and the values predicted by 2D model (lines) for different monoliths at 723 K. Estimated parameters of the reactor model (k , K) and mean square deviations (SD) are given in Table 1.

Modeliranje monolitnog reaktora

Za modeliranje monolitnog reaktora primijenjen je 2D heterogeni model koji uzima u obzir prisutnost dviju faza u reaktoru, tj. čvrste faze – katalizatora i plinske faze – reaktanta. Pri izvođenju modela uzete su u obzir sljedeće pretpostavke: laminarno strujanje u kanalu ($Re < 1$); stacionarno stanje; izotermni uvjeti; neznatan pad tlaka kroz kanal; radijalna difuzija u fluidu te istovremeni prijenos tvari i reakcija u katalitičkom sloju.

Pretpostavka o izotermnim uvjetima potvrđena je izračunavanjem toplinske osjetljivosti reakcije koja je iznosila $2,75 \cdot 10^{-2} \text{ K}^{-1}$ pri temperaturi od 733 K. Pad tlaka kroz kanal izračunat je pomoću izraza.²⁵

$$\Delta p = 4f \frac{L}{d_{ch}} \frac{1}{2} \rho u^2, \quad (5)$$

pri čemu je frikcijski faktor f određen pomoću izraza (6)

$$4f = \frac{64}{Re}. \quad (6)$$

Izračunate vrijednosti za pad tlaka iznosile su 0,39 – 5 Pa m^{-1} . Aksijalna difuzija u fluidu obično je neznatna u

usporedbi s prijenosom tvari konvekcijom,²⁶ stoga je bila zanemarena u ovom radu.

Prema navedenim pretpostavkama 2D heterogeni model monolitnog reaktora dan je sljedećim bilančnim jednadžbama:

a) bilanca množine tvari u fluidu ($0 < r < r_{ch}$)

$$u(r) \frac{\partial c_{A,f}}{\partial z} - D_f \left(\frac{\partial^2 c_{A,f}}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial c_{A,f}}{\partial r} \right) = 0 \quad (7)$$

$$u(r) = 2\bar{u} \left[1 - \left(\frac{r}{r_{ch}} \right)^2 \right] \quad (8)$$

b) bilanca množine tvari u katalitičkom sloju ($r_{ch} < r < R$)

$$D_e \left(\frac{\partial^2 c_{A,s}}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial c_{A,s}}{\partial r} + \frac{\partial^2 c_{A,s}}{\partial z^2} \right) - r_{A,s} = 0. \quad (9)$$

Rubni uvjeti dani su sljedećim izrazima:

$$c_{A,f}(r) = c_{A,s}(r = c_{A_0}, \quad z = 0) \quad (10)$$

$$\frac{\partial c_{A,f}}{\partial r} = 0, \quad r = 0 \quad (11)$$

$$D_f \frac{\partial c_{A,f}}{\partial r} = D_e \frac{\partial c_{A,s}}{\partial r}, \quad r = r_{ch} \quad (12)$$

$$\frac{\partial c_{A,s}}{\partial r} = 0, \quad r = R, \quad (R = r_{ch} + \delta) \quad (13)$$

$$\frac{\partial c_{A,s}}{\partial z} = 0, \quad z = L. \quad (14)$$

Brzina reakcije opisana je Langmuir-Hinshewoodovim kinetičkim modelom, za koji je ranije utvrđeno da dobro opisuje stvarnu kinetiku neposredne katalitičke razgradnje NO na Cu/ZSM-5 katalizatoru.²²

$$r_{A,s} = \frac{k \cdot c_{A,s}^2}{\left(1 + \sqrt{K \cdot c_{O_2}} \right)^2} \quad (15)$$

Mehanistički kinetički model dan izrazom (15) izveden je uz pretpostavku bimolekularne površinske reakcije između adsorbiranih molekula NO kao najsporijeg stupnja (rds).

Procjena parametara u modelu

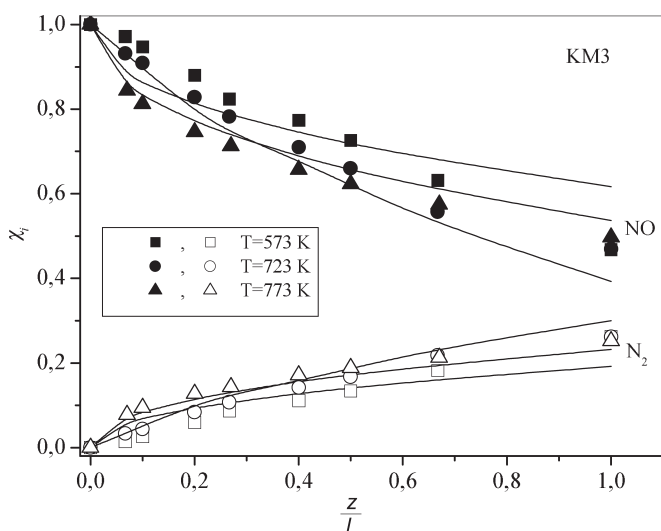
Procjena ugodivih parametara modela (k i K) provedena je ID algoritmom (izmijenjena diferencijalna metoda).²⁷ U tom postupku primijenila se Nelder-Mead metoda nelinearne regresije. Kao početne vrijednosti za procjenu parametara uzeti su kinetički parametri za praškasti katalizator, objavljene ranije.²² Kriterij slaganja bio je srednje kvadratno odstupanje između eksperimentalno dobivenih i teorijski izračunatih vrijednosti molarnih udjela NO i O_2 . Za rješavanje paraboličnih parcijalnih diferencijalnih jednadžbi

2D modela (jedn. 7–14) primijenjena je numerička metoda linija. Zbog postojanja radijalnih koncentracijskih gradijenata u fluidu izračunavan je srednji molarni udjel NO i O₂ u fluidu da bi se mogle usporediti eksperimentalne i teorijske vrijednosti. Vrijednosti koeficijenta molekularne difuzije u fluidu izračunate su pomoću izraza Chapman-Enskog:

$$D_f = 1,8583 \cdot 10^{-3} \frac{T^{3/2} (1/M_{\text{NO}} + 1/M_{\text{He}})^{1/2}}{p_1 \sigma_{\text{NO,He}}^2 \Omega_{\text{NO,He}}} \quad (16)$$

Vrijednosti koeficijenta prosječne difuzije dobivene su pomoću izmijenjenog modela paralelnih pora, tj. uz pretpostavku da je difuzija u pore katalizatora uglavnom određena Knudsenovom difuzijom (prosječni radijus pora $\ll 100$ nm).²⁸ Vrijednosti koeficijenta molekularne difuzije pri temperaturama od 573 do 773 K iznosile su od $2,15 \cdot 10^{-4}$ do $3,56 \cdot 10^{-4}$ m² s⁻¹, a vrijednosti prosječnih koeficijenta difuzije od $2,82 \cdot 10^{-7}$ do $4,12 \cdot 10^{-7}$ m² s⁻¹. Takve vrijednosti su u skladu s rezultatima objavljenim u literaturi.²⁹

Na slici 1 prikazana je usporedba eksperimentalnih vrijednosti s vrijednostima dobivenim prema 2D-heterogenom modelu reaktora za različite uzorke monolita pri temperaturi od 723 K. Kao što se može vidjeti molarni udjel neizreagirano NO opada po duljini reaktora, što se može objasniti povećanjem vremena zadržavanja u reaktoru. Također je nađeno da se molarni udjel neizreagirano NO smanjuje porastom udjela Cu/ZSM-5 zeolita u monolitnom katalizatoru (zbog većeg broja katalitički aktivnih centara) te smanjenjem udjela Na-silikata kao veziva. U literaturi se navodi da dodatak Na-silikata kao veziva Cu/ZSM-5 katalizatoru dovodi do promjene njegovih fizičkih značajki, vjerojatno zbog začepjenja pora i blokiranja katalitički



Slika 2 – Usporedba eksperimentalnih rezultata (točke) s vrijednostima dobivenim prema pretpostavljenom 2D modelu (linije) za monolit KM3 pri različitim temperaturama. Procijenjeni parametri reaktorskog modela (k , K) i srednja kvadratna odstupanja dani su u tablici 1.

Fig. 2 – Comparison between experimental data (points) and the values predicted by 2D model (lines) for the monolith KM3 at different temperatures. Estimated parameters of the reactor model (k , K) and mean square deviations (SD) are given in Table 1.

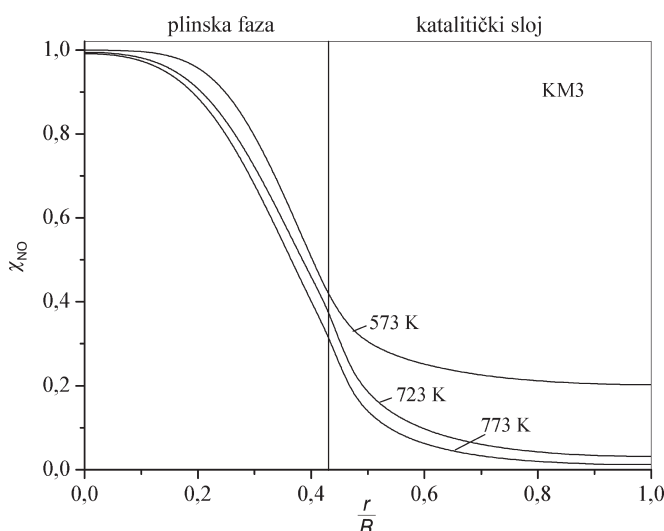
Tablica 1 – Procijenjeni parametri modela (k , K) i normalizirana srednja kvadratna odstupanja (SD)

Table 1 – Estimated parameters (k , K) and normalized mean square deviations (SD)

| Monolit Monolith | T/K | $k/\text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ | $K/\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$ | SD · 10 ² |
|------------------|-----|--|--------------------------------|----------------------|
| KM1 | 723 | 0,048 | 0,057 | 1,627 |
| KM2 | 723 | 0,083 | 0,058 | 1,795 |
| KM3 | 573 | 0,043 | 0,063 | 2,693 |
| KM3 | 723 | 0,491 | 0,315 | 1,940 |
| KM3 | 773 | 1,006 | 0,238 | 2,206 |

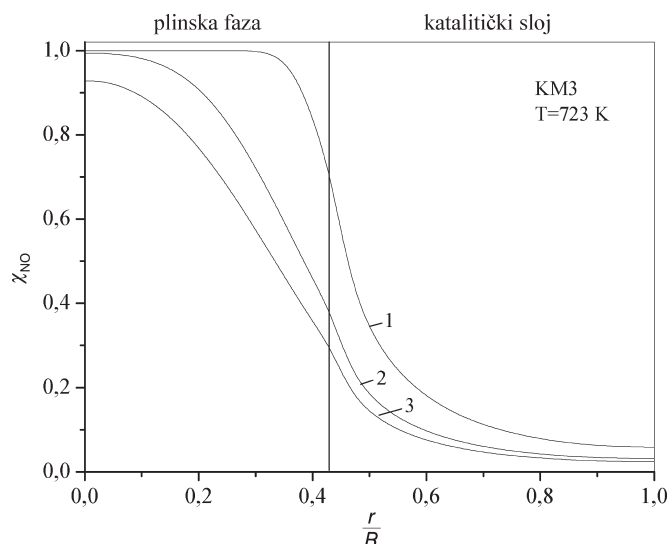
aktivnih centara.³⁰ Treba naglasiti da su kordierit i Na-silikat dodani katalitički aktivnom materijalu da bi se postigle zadovoljavajuće mehaničke značajke katalizatora. Utjecaj temperature na promjenu molarnog udjela NO na monolitnom katalizatoru KM3 prikazan je na slici 2, dok su procijenjeni parametri modela i normalizirana srednja kvadratna odstupanja dane u tablici 1. Može se vidjeti da koeficijent brzine reakcije k raste s porastom temperature, što je u skladu s očekivanjima, tj. ukazuje na uobičajenu ovisnost brzine reakcije o temperaturi. Općenito, dobiveno je dobro slaganje eksperimentalnih vrijednosti s vrijednostima dobivenim prema pretpostavljenom modelu monolitnog reaktora.

Na slikama 3 i 4 prikazani su teorijski profili molarnih udjela NO u radijalnom smjeru, kako u plinskoj tako i u čvrstoj fazi, odnosno u katalitičkom sloju. Pritom slika 3 prikazuje utjecaj temperature na radijalne profile dobivene na 50 % od ukupne duljine monolitnog reaktora, a na slici 4 dani su profili za monolit KM3 pri temperaturi od 723 K te na različitim odsječcima po duljini reaktora. Ustanovljeno je da se najveći otpor prijenosu tvari (tj. najveći koncentracijski gradijent) pojavljuje u plinskoj fazi, dok je



Slika 3 – Radijalni profil molarnih udjela NO za monolit KM3 na 50 % od ukupne duljine reaktora te pri različitim temperaturama

Fig. 3 – Radial profile of the molar fractions of NO for the monolith KM3 at 50 % of the overall reactor length and at different temperatures



Slika 4 – Radijalni profil molarnih udjela NO za monolit KM3 pri temperaturi od 723 K. 1- na 2,5 % od ukupne duljine reaktora; 2- na 50 % od ukupne duljine reaktora; 3- na izlazu iz reaktora.

Fig. 4 – Radial profile of the molar fractions of NO for the monolith KM3 at 723 K. 1- at 2.5 % of the overall reactor length; 2- at 50 % of the overall reactor length; 3- at the exit from the reactor.

koncentracijski gradijent unutar katalitičkog sloja znatno manji. Takvi rezultati ukazuju na to da je ukupna brzina reakcije razgradnje dušikovog monoksida u monolitnom reaktoru pri uvjetima primijenjenim u ovom radu uglavnom određena prijenosom tvari međufaznom difuzijom. S povišenjem temperature gradijenti unutar katalitičkog sloja postaju izraženiji, jer s povišenjem temperature raste utjecaj otpora prijenosu tvari unutarfaznom difuzijom. Na slici 4 može se vidjeti da se molarni udjel dušikovog monoksida na 2,5 % od ukupne duljine monolitnog reaktora najviše mijenja na granici faza plin-krutina te da s porastom vremena zadržavanja u reaktoru (odnosno s porastom duljine reaktora) dolazi do manje promjene molarnog udjela reaktanta po poprečnom presjeku kanala. Takvi rezultati su u skladu s rezultatima objavljenim u literaturi i dobivenim u sličnim eksperimentalnim sustavima.^{18,31} Također je uočeno da u centralnom dijelu kanala monolita, tj. na $r/R = 0$ dolazi do neznatne promjene molarnog udjela reaktanta, što ukazuje na to da jedan dio reaktanta prolazi kroz kanal monolitnog reaktora, a da pritom ne izreagira.

Zaključci

U radu su prikazani rezultati izučavanja utjecaja pripreme monolitnog katalizatora (različiti omjer kordijerita i katalitičke komponente (Cu/ZSM-5); različita količina veziva) te utjecaj procesnih veličina (temperatura, vrijeme zadržavanja) na ukupnu brzinu reakcije razgradnje dušikovog monoksida u eksperimentalnom monolitnom reaktoru. Posebna pozornost je usmjerena na modeliranje monolitnog reaktora te sagledavanje utjecaja i međudjelovanja različitih kemijskih i fizičkih procesa koji se slijedno ili istodobno provode u monolitnom reaktoru.

Nađeno je da je ukupna brzina reakcije katalitičke razgradnje NO u monolitnom reaktoru uglavnom određena brzinom međufazne difuzije. Potvrđeno je da s porastom temperature raste otpor prijenosu tvari unutarfaznom difu-

zijom u katalitičkom sloju. Općenito, dobiveno je dobro slaganje eksperimentalnih rezultata s vrijednostima dobivenim prema pretpostavljenom 2D heterogenom modelu. Stoga se može zaključiti da se predloženim modelom, koji uključuje gotovo sve čimbenike navedene u literaturi kao potencijalno važne pri modeliranju monolitnih reaktora, može dobro opisati eksperimentalni reaktor za uklanjanje dušikovog monoksida iz ispušnih ili dimnih plinova.

Popis simbola List of symbols

- c_{A_0} – početna koncentracija NO, mol m⁻³
– initial concentration of NO, mol m⁻³
- $c_{A,f}$ – koncentracija u fluidu, mol m⁻³
– concentration in the fluid phase, mol m⁻³
- $c_{A,s}$ – koncentracija u čvrstoj fazi, mol m⁻³
– concentration in the solid phase, mol m⁻³
- d_{ch} – promjer kanala monolita, m
– diameter of the monolith channel, m
- D_e – koeficijent prosječne difuzije, m² s⁻¹
– effective diffusion coefficient, m² s⁻¹
- D_f – koeficijent molekularne difuzije, m² s⁻¹
– molecular diffusion coefficient, m² s⁻¹
- f – (Fanning) faktor otpora (4f/4), bezdimenzijski
– (Fanning) friction factor (4f/4), dimensionless
- k – koeficijent brzine reakcije, m³ mol⁻¹ s⁻¹
– reaction rate coefficient, m³ mol⁻¹ s⁻¹
- K – ravnotežna konstanta adsorpcije, m³ mol⁻¹
– adsorption equilibrium constant, m³ mol⁻¹
- L – duljina monolita, m
– length of the monolith, m
- r – radijalna koordinata, m
– radial coordinate, m
- $r_{A,s}$ – brzina reakcije, mol m³ s⁻¹
– reaction rate, mol m³ s⁻¹
- r_{ch} – polumjer kanala monolita, m
– radius of the monolith channel, m
- R – ukupni polumjer ($r_{ch} +$), m
– overall radius ($r_{ch} +$), m
- SD – normalizirano srednje kvadratno odstupanje, bezdimenzijski
– normalized mean square deviation, dimensionless
- T – temperatura, K
– temperature, K
- u – linearna brzina u plinskoj fazi, m s⁻¹
– linear velocity of gas phase, m s⁻¹
- \bar{v} – srednja brzina strujanja u plinskoj fazi, m s⁻¹
– average linear velocity of gas phase, m s⁻¹
- χ_i – molarni udjel komponente i , bezdimenzijski
– molar fraction of component i , dimensionless
- χ_{NO} – molarni udjel NO, bezdimenzijski
– molar fraction of NO, dimensionless
- z – aksijalna koordinata, m
– axial coordinate, m
- w – maseni udjel, %
– mass fraction, %

Grčka slova Greek letters

- δ – debljina katalitičkog sloja, m
– thickness of the washcoat, m
- ΔP – pad tlaka kroz kanal, Pa
– pressure drop across the channel, Pa
- ρ – gustoća fluida, kg m⁻³
– fluid density, kg m⁻³

Literatura References

1. R. M. Heck, S. Gulati, R. J. Farrauto, *Chem. Eng. J.* **82** (2001) 149.
2. F. Kapteijn, T. A. Nijhuis, J. J. Heiszwolf, J. A. Moulijn, *Catal. Today* **66** (2001) 133.
3. J. N. Armor, *Chem. Mater.* **6** (1994) 730.
4. J. N. Armor, *Appl. Catal. B: Environ.* **1** (1992) 221.
5. G. B. Marin, J. H. B. J. Hoebink, *CATTECH* **2** (1997) 137.
6. M. Misono, *CATTECH* **2** (1998) 53.
7. M. V. Twigg, A. J. J. Wilkins, *Structured Catalysts and Reactors* (ur. A. Cybulski, J. A. Moulijn), Chemical Industries, Vol. 71, Marcel Dekker, New York, (1998) 91.
8. H. Bosh, F. Janssen, *Catal. Today* **2** (1987) 1.
9. C. J. Pereira, K. W. Phumlee, *Catal. Today* **13** (1992) 23.
10. R. M. Heck, J. M. Chen, B. K. Spononello, L. Morris, *Environmental Catalysis* (ur. J. N. Armor), ACS Symp. Ser. 552, American Chemical Society, Washington 1994 pp. 215.
11. M. Shelef, *Chem. Rev.* **95** (1995) 209.
12. E. M. Johansson, D. Papadias, P. O. Thevenin, A. G. Ersson, R. Gabrielsson, P. G. Menon, P. H. Björnborn, S. G. Järås, *Catalysis*, Vol. 14, The Royal Society of Chemistry, Cambridge 1999 pp. 183.
13. J. Villermaux, D. Schweich, *Ind. Eng. Chem. Res.* **33** (1994) 3025.
14. S. Irandoust, A. Cybulski, J. A. Moulijn, *Structured Catalysts and Reactors* (ur. A. Cybulski, J. A. Moulijn), Chemical Industries, Vol. 71, Marcel Dekker, New York, 1998 pp. 239.
15. E. Tronconi, P. Forzatti, J. P. Gomez, S. Mallaggi, *Chem. Eng. Sci.* **47** (1992) 2401.
16. H. Choi, S. W. Ham, J. S. Nam, Y. G. Kim, *Ind. Eng. Chem. Res.* **35** (1996) 106.
17. D. Leung, R. E. Hayes, S. T. Kolaczowski, *Can J. Chem. Eng.* **74** (1996) 95.
18. R. Wanker, H. Raupenstrauch, G. Staudinger, *Chem. Eng. Sci.* **55** (2000) 4709.
19. R. Roduit, A. Baiker, J. Baldyga, A. Wokaun, *AIChE J.* **44**:12 (1998) 2731.
20. D. Papadias, L. Edsberg, P. Björnborn, *Catal. Today* **60** (2000) 11.
21. M. Iwamoto, H. Yahiro, K. Tanda, N. Mizuno, Y. Mine, S. Kagawa, *J. Phys. Chem.* **95** (1991) 3727.
22. V. Tomašić, Z. Gomzi, S. Zrnčević, *Appl. Catal. B: Environ.* **18** (1998) 233.
23. V. Tomašić, Z. Gomzi, *Chem. Biochem. Eng. Q.* **15**:3 (2001) 109.
24. V. Tomašić, Z. Gomzi, S. Zrnčević, *React. Kinet. Catal. Lett.* **77**:2 (2002) 245.
25. S. T. Sie, H. P. Calis, *Structured Catalysts and Reactors* (ur. A. Cybulski, J. A. Moulijn), Chemical Industries, Vol. 71, Marcel Dekker, New York, 1998 pp. 323.
26. J. H. B. J. Hoebink, G. B. Marin, *Structured Catalysts and Reactors* (ur. A. Cybulski, J. A. Moulijn), Chemical Industries, Vol. 71, Marcel Dekker, New York, (1998) 209.
27. Z. Gomzi, *Kemijski reaktori*, HINUS, Zagreb, 1998, str. 108.
28. H. H. Lee, *Heterogeneous Reactor Design*, Butterworths Series in Chemical Engineering, Boston 1984 pp. 487.
29. R. E. Hayes, S. T. Kolaczowski, P. K. C. Li, S. Awdry, *Appl. Catal. B: Environ.* **25** (2000) 93.
30. V. Tomašić, *Disertacija*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 1999.
31. A. Holmgren, B. Andersson, *Chem. Eng. Sci.* **53** (1998) 2285.

SUMMARY

Decomposition of Nitrogen Monoxide in a Catalytic Monolith Reactor

L. Zrnčević, T. Brajdić, and V. Tomašić

The influence of the process parameters on the overall decomposition rate of nitrogen monoxide was investigated by using monolithic catalysts of different composition (various ratio of cordierite and Cu/ZSM-5 zeolite; various amounts of binder). The reaction was examined in the experimental monolithic reactor.

Modelling of the monolithic reactor was performed applying a two-dimensional (2D) heterogeneous model. In developing the model the following assumptions were taken into account: steady-state and isothermal conditions, laminar flow and negligible pressure drop along the monolithic channel. The model included convective transfer and radial diffusion in the fluid phase, intraphase diffusion in the axial and radial direction, and chemical reaction within the catalytic layer.

Catalytic decomposition of the nitrogen monoxide was described by Langmuir-Hinshelwood type of the rate equation. The quantities of the reactor model were estimated from the experimental data using the modified differential method and Nelder-Mead method of non-linear optimization. Generally, there was a good agreement between experimental data and model predictions. It was found out that the behaviour of the experimental monolithic reactor was mainly limited by interphase mass transfer.