

УДК 631.841

Савенков А.С., Яковишин В.А., Шапка А.В., Сибирцева М.А., Жигайло Б.Д.

## ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ СЕЛЕКТИВНОЙ ОЧИСТКИ ОТ ОКСИДОВ АЗОТА

*Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»*

Установки селективного восстановления оксидов азота в отходящих газах широко внедрены и работают в различных производствах, в том числе и в производстве азотной кислоты. Процесс осуществляют на алюмованадиевом катализаторе АВК-10М, объемная скорость 15 тыс. ч<sup>-1</sup>, соотношение NH<sub>3</sub>/NO, равное 1,1, температура 260-280 °С, линейная скорость – до 1 м/с. Степень восстановления составляет 98-98,5 % [1].

Кинетику и механизм каталитического восстановления оксидов азота аммиаком изучали многие авторы [2–6]. Наиболее надежные данные получены для платинового катализатора и на хромите меди с избытком хрома. На нанесенном алюмованадиевом катализаторе был изучен процесс в отсутствие кислорода и выведено следующее кинетическое уравнение[7]:

$$W = 13,68 \cdot \exp\left(-\frac{9300}{RT}\right) \cdot P_{\text{NO}}^{0,2} \cdot P_{\text{NH}_3}^{0,12} \quad (1)$$

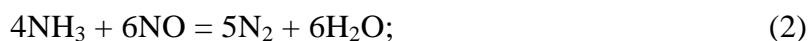
Приведенное уравнение не отражает данные, полученные на газах промышленного состава в присутствии кислорода.

В работе было проведено исследование кинетики процесса восстановления оксидов азота на алюмованадиевом катализаторе в присутствии кислорода на промышленных технологических режимах. Некоторые данные по влиянию отношения NH<sub>3</sub> к NO, температуры, объемной скорости на степень восстановления оксидов азота приведены в таблице 1 и на рисунках 1 и 2.

Таблица 1 – Зависимость степени конверсии NO<sub>x</sub> от соотношения NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub> (В) и объемной скорости

Объемная скорость, час <sup>-1</sup>	NH <sub>3</sub> /NO <sub>x</sub> , д.е.						
	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	1,1	1,2
5000	60,12	65,09	68,16	77,01	94,01	99,04	99,14
10000	57,45	62,55	66,45	75,91	92,43	98,89	98,91
15000	56,62	61,21	65,19	73,82	90,34	98,55	98,62
20000	53,96	58,35	62,64	70,98	87,45	94,49	94,63
30000	52,01	58,97	60,14	68,76	83,32	87,27	87,31

Анализ данных, приведенных в таблице 1, показывает, что при стехиометрическом отношении NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub>=0,9 по реакциям





степень восстановления не высока и составляет ~ 80 %.

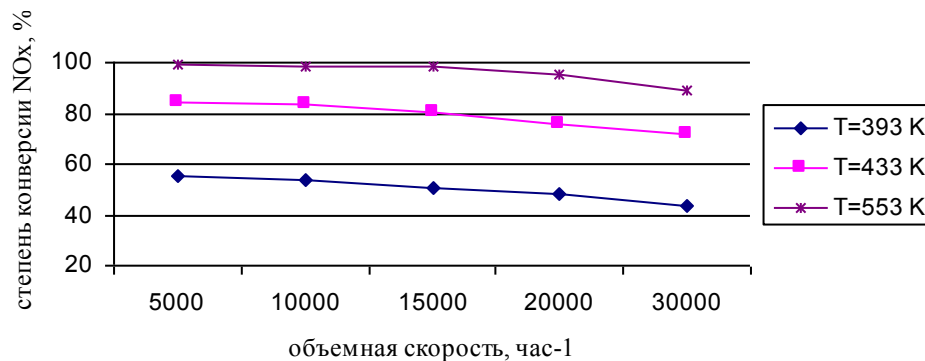


Рисунок 1 – Зависимость степени конверсии NOx от объемной скорости

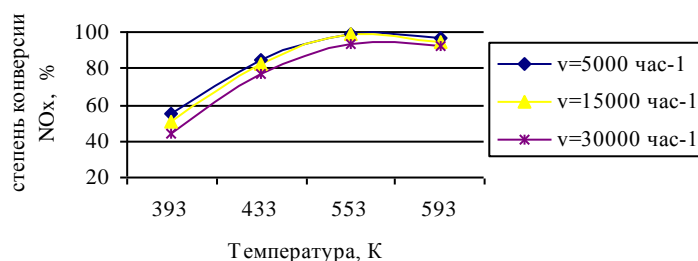


Рисунок 2 – Зависимость степени конверсии NOx от температуры

В то же время при объемной скорости 15 тыс. час.<sup>-1</sup>, линейной скорости до 1 м/с, температуре 260–280 °С, отношении NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub> = (1,1÷1,15): 1 степень восстановления составляет 98,5–99,3 %. Концентрация оксидов азота в газе, подаваемом на очистку, составила 0,11–0,14 % об. Содержание аммиака в исходной смеси на 30 % превышает стехиометрически необходимое количество по реакциям (2–3) с учетом степени окисленности оксида азота (II). Кроме этого, это связано также с частичным протеканием реакции окисления NH<sub>3</sub> до элементарного азота



Содержание аммиака в очищенном газе составляет менее 0,01 % об., что превышает установленные нормы, и его избыток на железохромовом катализаторе (СТК) окисляют до N<sub>2</sub> также по реакции (4). Данная реакция имеет место и при повышении температуры свыше 320 °С (см. рис. 2).

Процесс селективной каталитической очистки хвостовых нитрозных газов описывается следующей системой уравнений

$$\frac{dc_i}{d\tau} = -\sum_{i=1}^m w_i, \text{ где } i = 1, 2 \dots n \quad (5)$$

$n$  – число реагентов, участвующих в реакции ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ );

$m$  – число реакций в процессе;

$c_i$  – концентрация  $i$ -го компонента;

$w_i$  – скорость  $j$ -й реакции.

Для упрощения расчета можно учитывать две основные суммарные реакции (2) и (4). В реакторе с неподвижным слоем катализатора система уравнений для селективной очистки имеет следующий вид:

$$\frac{dc_{NO}}{d\tau} = -6w_1; \quad (6)$$

$$\frac{dc_{NH_3}}{d\tau} = -4(w_1 + w_2); \quad (7)$$

$$\frac{dc_{O_2}}{d\tau} = -3(w_2); \quad (8)$$

$$\frac{dc_{N_2}}{d\tau} = 5w_1 + 2w_2; \quad (9)$$

$$\frac{dc_{H_2O}}{d\tau} = 6(w_1 + w_2). \quad (10)$$

Скорости реакций  $w_1$  и  $w_2$  выражали в виде зависимостей:

$$w_1 = k_1 \cdot c_{NH_3}^{n_1} \cdot c_{NO}^{n_2}; \quad (11)$$

$$w_2 = k_2 \cdot c_{NH_3}^{n_3} \cdot c_{O_2}^{n_4}. \quad (12)$$

Систему уравнений (6–12) решали численным методом Рунге-Куты, используя экспериментальные данные, приведенные выше. В результате приведенных исследований определены:  $k_1=38$ ;  $k_2=1$ ;  $n_1=n_3=0,11$ ;  $n_2=1,6$ ;  $n_4=2$ .

На рис. 3 приведены результаты расчета степени конверсии  $\text{NH}_3$  и  $\text{NO}_x$  от времени контакта. Сопоставительный анализ данных эксперимента и расчета по разработанной модели показал на хорошую сходимость. Точность расчета составляет 2–3 %.

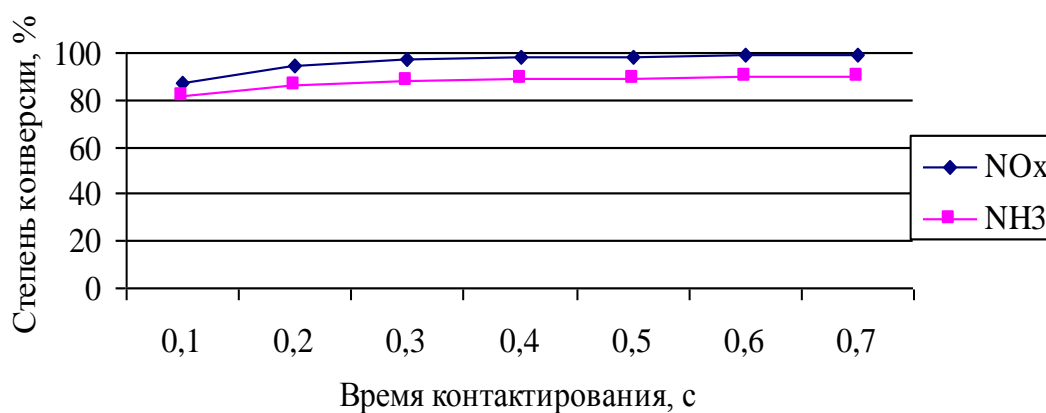


Рисунок 3 – Зависимость степени конверсии от времени контактирования

Используя приведенную выше кинетическую модель, определяем оптимальное время реакции, содержание компонентов газовой смеси, реакционный объем катализатора для реакций, связанных с восстановлением оксидов азота.

Из данных, приведенных на рис. 3, видно, что степень превращения аммиака (~90 %) не обеспечивает нормы ПДВ (~50ppm). Для этого необходимо провести дополнительные исследования по конверсии  $\text{NH}_3$  в молекулярный азот по реакции (4). Предварительно на железохромовом катализаторе СТК была получена ~95 % степень превращения в технологических условиях, аналогичных восстановлению оксидов азота.

#### Литература

1. Производство азотной кислоты в агрегатах большой единичной мощности / Под ред. В.М. Олевского. – М.: Химия, 1985. – 400 с.
2. Катализ в азотной промышленности / Под ред. В.М. Власенко. – Киев: Наук. Думка, 1983. – 200 с.
3. Матрос Ю.Ш., Носков А.С. Каталитическое обезвреживание отходящих газов промышленного производства. – Новосибирск: Наука, 1999. – 243 с.
4. H.Y. Huang, R.Q. Long, R.T. Yang. Kinetics of selective catalytic reduction of NO with  $\text{NH}_3$  on Fe-ZSM-5 catalyst // Kinetics of selective catalytic reductor. – 2002. – Vol.235, №1–2. – P. 241–251.
5. В.П. Колесников, А.И. Михайличенко, Л.В. Пешкова. Особенности каталитической очистки «хвостовых» газов от оксидов азота в производстве азотной кислоты // Химическая технология. – 2005. – №6. – С. 17–19.
6. Моисеев М.М., Ефремов В.Н. Получение и исследование многокомпонентного катализатора селективного восстановления оксидов азота аммиаком // Катализ в промышленности. – 2002. – №4. – С. 35–40.
7. Wu S.C., Nobe K. Reduction of nitric oxide with ammonia on vanadium pentoxide. – Ibid., 1977, 16, № 2, p. 136–141.

УДК 631.841

Савенков А.С., Яковишин В.О., Шапка О.В., Сібірцева М.О., Жигайло Б.Д.

#### **ДОСЛІДЖЕННЯ КІНЕТИКИ СЕЛЕКТИВНОЇ ОЧИСТКИ ВІД ОКСИДІВ АЗОТУ**

Досліджено процес селективного відновлення оксидів азоту на алюмованадієвом катализаторі АВК-10М в широкому інтервалі зміни параметрів: часу контактування, температури, відношення  $\text{NH}_3$  до  $\text{NO}_x$ . Створена кінетична модель, яка враховує вплив усіх технологічних параметрів.