Рассчитанная энергия активации реакции составляет 95,2 кДж/моль. Рассчитанная структура переходного состояния реакции (6) представлена на рис. 2. Тепловой эффект реакции ΔH^0_{298} оценивается в пределах от –65,7 до -71,5 кДж/моль (см. табл. 2).

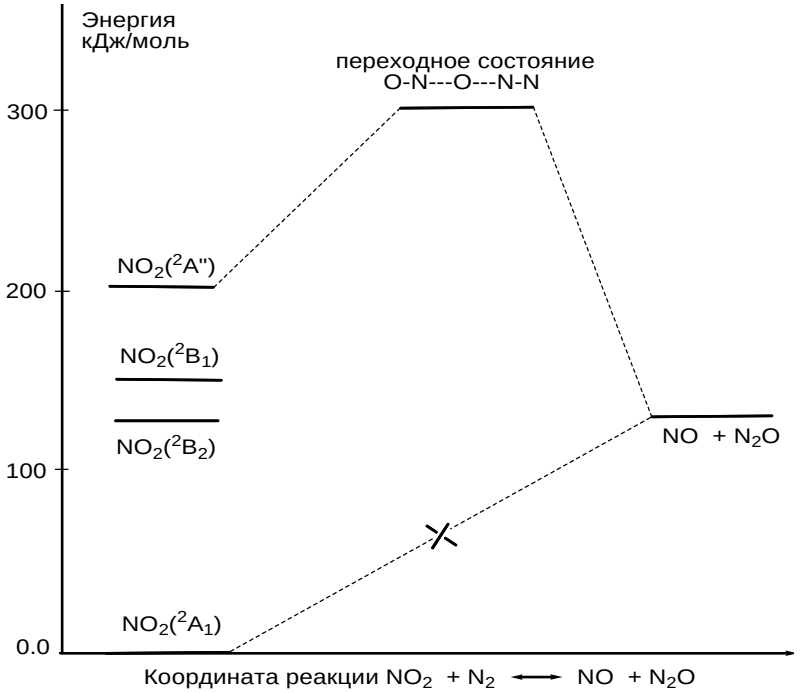

Рис. 2. Рассчитанная энергетическая диаграмма электронных состояний NO_2 относительно основного состояния $^2A_1$ и энергетический профиль реакции окисления N_2 с участием возбужденного состояния $NO_2(^2A")$

Сопоставляя изложенные результаты расчетов с экспериментом [4], согласно которому успешно проведено каталитическое окисление молекулярного азота до оксидов азота, можно определенно заключить, что механизм реакции окисления должен характеризоваться участием в нем электронно-возбужденных или «горячих» состояний продуктов распада азотной кислоты. Заметим, что участие катализатора в этом процессе не может сдвинуть химическое равновесие или снять термодинамический запрет.

Таким образом, квантово-химическими методами исследования установлено, что термодинамически запрещенная реакция окисления молекулярного азота диоксидом азота может проходить по бимолекулярному механизму взаимодействия электронно-возбужденного состояния $NO_2(^2A")$ с N_2. Такой

механизм окисления характеризуется наличием в молекуле •O—N=O спин-активного атома кислорода, который способен активировать тройную связь N≡N.

Список литературы: 1. *Zhen Yan, Chao-Xian Xiao, Yuan Kou.* NOx–catalyzed gas-phase activation of methane: in situ IR and mechanistic studies //Catalysis Lett. 2003. V.85. №3-4, p.135-138. **2.** *Атрощенко В.И., Алексеев А.М., Засорин А.П. и др.* Технология связанного азота. – К.: Вища школа, 1985. – 327с. **3.** *Некрасов Б.В.* Основы общей химии. – М.: Химия, 1965. – 519с. **4.** *Иванов Ю.А., Караваев М.М.* Способ получения оксидов азота. Пат. РФ 2156730 С1 МПК С01 В21/30, заявл. 27.01.2000. **5.** Справочник азотчика. – М.: Химия, 1987. – 464с. **6.** *Атрощенко В.И., Каргин С.И.* Производство азотной кислоты. – М.: ГОСНТИХИМЛИТ, 1962. – 524с. **7.** Краткий справочник физико-химических величин. /Под ред. К.П. Мищенко и А.А. Равделя. - Л.: Химия, 1967. - 184 с. **8.** *Захаров И.И., Ануфриенко В.Ф., Захарова О.И., Яшник С.А., Исмагилов З.Р.* Неэмпирический расчет структуры димера оксида азота и его анион-радикала. //Журн. структ. химии. 2005. т. 46. № 2. с.221-227. **9.** *Ionov S.I., Davis H.F., Mikhaylichenko K., Valachovic L., Beaudet R.A., Witting C.* The density of reactive levels in NO_2 unimolecular decomposition. //J. Chem. Phys. 1994. V.101. №6. p. 4809-4818. **10.** *Crawford T.D., Stanton J.F., Schafer H.F.* The $^2A_2$ excited state of NO_2: Evidence for a C_s equilibrium structure and a failure of some spin-restricted reference wavefunctions //J. Chem. Phys. 1997. V. 107. №7. p. 2525-2528. **11**. *Becke A.D.* Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior //Phys. Rev. 1988. V. A38. p. 3098 – 3100. **12.** *Lee C., Yang W., Parr R.G.* Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a function of the electron density //Phys. Rev. 1988. V. B37. p. 785-789. **13.** *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Gill P.M.W. and other.* Gaussian 92/DFT, Revision G.2, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1993.

Поступила в редколлегию 20.04.06

УДК 628.543.22

Д.А. ТЮЛЬПИНОВ, аспирант,
А.В. СУВОРИН, канд. техн. наук, Северодонецкий технологический институт Восточноукраинского национального университета им. В. Даля

ПСЕВДООЖИЖЕННЫЙ СЛОЙ КАТАЛИЗАТОРА КАК ПЛАМЕГАСЯЩИЙ ЭЛЕМЕНТ

Досліджено розповсюдження полум'я в псевдозріджений шар інертного і каталітично активного зернистого матеріалу. Встановлені принципові відмінності. Глибина проникнення полум'я в псевдозріджений шар на декілька порядків більше, ніж в стаціонарний. Каталітично активний шар при підвищених температурах більш ефективно, ніж інертний локалізує полум'я, а досягши робочої температури каталізатора гасить його. Запропонований спосіб гасіння полум'я без переривання потоку в вогнепереградачу з псевдозрідженим шаром каталізатора.

Distribution of flame into the fluidized layer of inert and catalytically active grainy material is explored. The principle distinctions are established. The depth of penetration of flame into a fluidized layer on a few orders is more than in stationary one. Catalytically active layer at the promoted temperatures is more effective, than the inert localizes flame, and under reaching the working temperature of catalyst extinguishes it. The method of flame extinguishing without breaking of stream in flame arresters with the fluidized layer of catalyst is offered.

Огнепреградители, используемые в промышленной практике, локализуют горение, но не гасят его. Чтобы горение прекратилось, прерывают поток горючей смеси, направив его в атмосферу или остановив газоподающее оборудование, что приводит к дополнительным материало- и энергозатратам при пуске. Подача в технологическую систему флегматизаторов горения загрязняет целевой продукт, усложняет систему очистки.

Используемые конструкции огнепреградителей непригодны для транспортирования пылегазовых смесей: насадка огнепреградителей является для них фильтром. Использование в качестве насадки псевдоожиженного слоя позволяет транспортировать пылегазовые смеси, но не решает проблему непрерывности потока: для гашения пламени поток газа требуется остановить.

Принципиально новый подход к решению задачи гашения пламени газо- и пылегазовых смесей без прерывания потока разработан на базе результатов исследования взаимодействия пламени и псевдоожиженной насадки [1 – 3]. Он заключается в использовании в качестве насадки псевдоожиженного слоя каталитически активных частиц.

Реализация такого метода возможна в случае выполнения двух условий: перевода реакции окисления из гомогенной в гетерогенно-каталитическую систему (т.е. гашение пламени) и последующего подавления реакции на поверхности катализатора.

Первое условие выполняется в случае разогрева насадки при контакте ее с пламенем до температуры, обеспечивающей саморазогрев слоя катализатора за счет протекания каталитического окисления горючего компонента, и при достаточном количестве катализатора, обеспечивающем флегматизацию горючей смеси и, следовательно, гашение пламени. Второе условие выполняется при снижении температуры слоя ниже температуры зажигания катализатора.

Процесс окисления в зависимости от условий и природы твердых частиц может иметь сложный характер: соединение гетерогенных и гомогенных реакций. Несмотря на то, что сфера протекания гетерогенной реакции ограничена поверхностью раздела фаз, в случае конкуренции с гомогенным процессом, который происходит во всем объеме реактора, роль гетерогенного может преобладать. Твердое тело может тормозить газофазный процесс, играя роль флегматизатора, или ускорять его как катализатор. Неблагоприятным для распространения пламени фактором является увеличение поверхности теплообмена, и в итоге интенсивность теплоотвода

$$q=\alpha(T_в-T)(S/V), \quad (1)$$

где S/V – соотношение поверхности теплоотдачи и объема охлаждаемого газа; $T_в$ – температура пламени; T – температура частиц слоя; α – коэффициент теплоотдачи от газа к частицам; q – интенсивность теплоотвода.

Оказывать содействие распространению пламени (и самовоспламенению) в псевдоожиженном слое катализатора может генерирование в объеме слоя активных радикалов $H^{\cdot}$, $OH^{\cdot}$, $R^{\cdot}$, а также турбулизация пламени, которая приводит к росту скорости его распространения.

Для выявления влияния каталитически активного псевдоожиженного слоя на распространение пламени в нем проведены экспериментальные исследования. Испытания проводили, поджигая горючую смесь над сепарационной зоной огнепреградителя пропусканием электрического тока через нихромовую спираль диаметром 2 мм и длиной 15 мм, закрепленной на высоте 0,2 м от газораспределительной решетки. Диаметр огнепреградителя - 55 мм, высота - 300 мм. В качестве транспортируемого газа использовали метановоздушную смесь стехиометрического состава, в качестве пылегазовой смеси - метановоздушную смесь стехиометрического состава с добавкой пыли адипиновой кислоты с диаметром частиц ~20 мкм в количестве 20 г/м^3 газа. Диаметр частиц катализатора в интервале 1 – 2 мм.

Конструктивно огнепреградитель представлял собой корпус, внутри которого на газораспределительной решетке располагался катализатор. В корпус огнепреградителя встроен теплообменник. В верхней части огнепреградителя - сепарационная зона для предотвращения уноса катализатора. Псевдоожижение достигается подачей газового потока в определенном интервале скоростей потока газов. Область распространения пламени определялась разными средствами: с помощью съёмки процесса скоростной кинокамерой, использованием в качестве датчиков пламени термопары и электрического зонда, что позволило получить достоверные экспериментальные данные.

Установлено [2, 3], что в псевдоожиженном слое инертного материала область распространения пламени сужается и, при уменьшении порозности слоя, приближается к составу, близкому к стехиометрическому. При определенных условиях существует критическая порозность, выше которой по смеси любого состава пламя не распространяется.

В процессе исследования распространения пламени в псевдоожиженный слой установлено, что глубина проникновения пламени в псевдоожиженный слой несколько порядков больше, чем в стационарную насадку.

Самым значительным фактором для распространения пламени является порозность слоя. Оптимальным, с точки зрения разогрева слоя, является интервал порозности слоя 0.60 – 0.85. При меньшей порозности ожижение не приводит к разогреву слоя до рабочей температуры катализатора и, следовательно, к гашению пламени. То же наблюдается в отсутствии ожижения слоя.

Для псевдоожиженного слоя катализатора зависимость глубины проник-

новения пламени в слой L от его температуры T имеет более сложный вид, чем для инертного слоя. При изменении температуры псевдоожиженного слоя от 293 К до 573 К зависимость L от T линейна и аналогична зависимости для инертного материала. При дальнейшем повышении температуры слоя глубина проникновения пламени меньше, чем для инертного материала, и зависимость имеет нелинейный характер.

Видимое улучшение гасящих свойств насадки связано с протеканием на катализаторе реакции окисления. По мере увеличения степени конверсии горючего на катализаторе уменьшается L. Данные по составу исходных газов показывают, что точке расхождения зависимостей отвечает начало реакции окисления горючего на катализаторе. Влияние катализатора на характер проникновения пламени связано с изменением состава смеси в реакторе по мере протекания химической реакции.

Таким образом, при температуре слоя большей, чем температура зажигания катализатора, повышение гасящих свойств каталитически активной насадки происходит главным образом из-за изменения состава смеси. Исходная топливная смесь разбавляется продуктами реакции. Снижается концентрация горючего и окислителя в газовой фазе. Принимая, что окисление на катализаторе описывается уравнением первого порядка по метану и нулевого по кислороду, и обрабатывая экспериментальные данные по распространению пламени в слое инертного и каталитически активного материалов с учетом кинетики окисления метана кислородом на катализаторе, получили зависимость для расчета глубины проникновения пламени в псевдоожиженный слой частиц катализатора диаметром 0,002 м, в которую входят кинетические параметры окисления горючего на катализаторе:

$$L = -0{,}16+0{,}3\, f +6{,}6*10^{-5}T-0{,}12(1- \exp(-K_0\tau \exp(-K_0\, \tau \exp(-E/RT)))) \quad (2)$$

с граничными условиями $0{,}40 < f<0{,}6$; $293К < T<783К$, где f – порозность, T – температура слоя, К; τ – время контакта газа со слоем катализатора, с; R – газовая постоянная, 8,3 Дж/моль·К.

Для подробленного катализатора СТК-1 фракции 1-2 мм, например, K_0=157 $с^{-1}$; E=35000 Дж /моль.

Разработанный способ заключается в использовании в качестве насадки псевдоожиженного слоя каталитически активных частиц. Реализация такого метода возможна в случае выполнения двух условий: перевода реакции окисления из гомогенной в гетерогенно-каталитическую систему (т.е. гашение пламени) и подавление реакции на поверхности катализатора. Для этого объём катализатора должен быть в количестве не меньшем, чем необходимо для 50% степени превращения горючего. Для прекращения реакции окисления на поверхности катализатора в теплообменник, расположенный в объёме слоя, подают воду в количестве, обеспечивающем снижение температуры. Для определения условий защитного действия огнепреградителя в псевдоожиженном слое сначала определяется $f_{кр}$. Рабочая порозность не может быть больше $f_{кр}$. После этого определяется высота псевдоожиженного слоя. Она должна быть не меньше, чем L, высчитанная по уравнению, например, вида (2), или определенная экспериментально. Используя полученные зависимости нетрудно определить основные параметры псевдоожиженного слоя, которые обеспечивают взрывобезопасность транспортирования пылегазовых потоков: порозность и необходимые свойства катализатора. Для этого найденные уравнения решаются относительно f при определенной температуре.

Применение катализатора позволяет получить эффективное гашение пламени в трубопроводах при транспортировании горючих газовых смесей, в том числе и содержащих пыль, без прерывания потока газов, выбросов вредных веществ в атмосферу и остановок оборудования.

Список литературы: 1. *Tyulpinov A., Memedlyaev Z., Glikin M.* Efficiency and explosion safety of oxidation processes in fluidized catalyst bed /The 7-th International Symposium on Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Industry, Taormina, Italy 4-8 May, 1992. **2.** *Гликин М.А, Савицкая Л.М., Тюльпинов А.Д.* Распространение метановоздушного пламени в псевдоожиженном слое твердого материала //Физика горения и взрыва. 1984. № 5. с. 43 - 45. **3.** *Тюльпинов А.Д., Юнусов М.П., Шубин А.В.* Характер проникновения пламени в псевдоожиженный слой твердых частиц //Химико-фармацевтич. журн. 1991. №2. с. 70 – 72.

Поступила в редколлегию 20.04.06

УДК 546.273

А.В. СУВОРИН, канд. техн. наук,
А.Д. ДОЦЕНКО, СТИ ВНУ им. В. Даля,
М.В. СУВОРИНА, ЗАО «Северодонецкий АЗОТ», Северодонецк,
А.С. САВЕНКОВ, докт. техн. наук, НТУ «ХПИ»

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА СОВМЕЩЕННОГО ПРОЦЕССА ХЕМОСОРБЦИИ ОКСИДОВ АЗОТА И ЭКСТРАКЦИИ МЕТАЛЛОВ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Проведений термодинамічний аналіз реакцій, які лежать в основі суміщеного процесу хемосорбції оксидів нітрогену викидних газів та екстракції металів з відпрацьованих каталізаторів. Показано, що термодинамічна вірогідність розглянутих типових реакцій