

О.Н. БЛИЗНЮК, канд. техн. наук, **А.С. САВЕНКОВ**, докт. техн. наук,
В.А. ЯКОВИШИН, аспирант, **Н.М. УШАКОВА**, канд. техн. наук,
НТУ «ХПИ»

КИНЕТИКА ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА НА ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

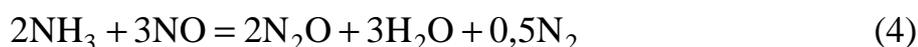
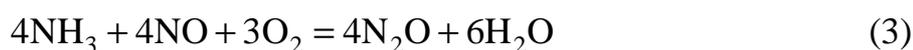
Досліджені можливості зменшення кількості монооксиду нітрогену N_2O , який утворюється як побічний продукт при високотемпературній оксидації аміаку у виробництві нітратної кислоти. На основі кінетичної моделі для платинового каталізатора розроблена кінетична модель оксидації аміаку на оксидних каталізаторах з урахуванням утворення N_2O , H_2O , N_2 та фізико-хімічних властивостей аміачно-повітряної суміші та нітрозного газу. Розроблену модель та програму можна рекомендувати для розрахунків реактора оксидації аміаку з використанням оксидних каталізаторів.

The possibility of decrease of N_2O amount in the ammonia oxidation reactor was studied. Kinetic model of the process of ammonia oxidation on the oxide catalysts, including N_2O , H_2O , N_2 formation, was developed on the basis of the similar model for the Pt catalysts and physicochemical data of the ammonia-air mix. The developed model may be recommended for computation at design of ammonia oxidation reactors using the oxide catalysts.

Для расчета реактора и определения оптимальных технологических режимов необходимо иметь математическую модель процесса с учетом физико-химических и кинетических особенностей. Окисление аммиака протекает в области внешней диффузии. Одним из недостатков проведенных ранее исследований и разработанных моделей является отсутствие данных по образованию оксида азота (I), который всегда образуется как нежелательный продукт каталитического окисления аммиака в производстве азотной кислоты [1, 2]. Закись азота проходит через остальные стадии производства азотной кислоты без изменений и выбрасывается в атмосферу. Агрегаты по производству азотной кислоты в странах СНГ в настоящее время выбрасывают от 6,0 до 7,5 кг N_2O в год на тонну HNO_3 [3]. Согласно новейшим исследованиям N_2O является сильным парниковым газом, что приводит к глобальному потеплению. Крупные азотно-кислотные установки в мире выбрасывают около 400 тыс. т закиси азота в год. Это предопределяет необходимость исследования и разработки возможных путей сокращения образования заки-

си азота N_2O по всей технологической линии производства азотной кислоты. Имеются предложения уменьшать количество закиси азота непосредственно в контактном аппарате окисления аммиака, в газовом потоке между контактными аппаратами и адсорбционной колонной и на выходе из адсорбционной колонны в отходящем газовом потоке [3, 6, 7].

Нами были проведены исследования возможности уменьшения количества продуцируемой закиси азота непосредственно в реакторе окисления аммиака. Закись азота N_2O образуется в производстве азотной кислоты как нежелательный продукт при получении NO каталитическим окислением аммиака кислородом воздуха, как на $Pt - Rh - Pd$ катализаторе, так и на оксидных катализаторах, не содержащих металлы платиновой группы, по следующим химическим реакциям:



Результаты, проведенных нами исследований процесса окисления аммиака до оксидов азота N_2O и NO на различных катализаторах, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты исследования различных катализаторов окисления аммиака до оксидов азота N_2O и NO при $H=700$ кг $NH_3/1m^2$

Параметр	3 сетки, сплав №1	3 сетки, сплав № 5	Co_3O_4	1 сетка + $KHCX$	1 сетка + $KH-2$	1 сетка + ЦКК
t , с	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$
W , м/с	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
T , К	1073	1073	1073	1073	1073	1173
a_{N_2O} , %	0,18	0,25	0,5	0,65	0,75	0,15
a_{NO} , %	97,5	97,0	92,0	96,5	95,5	97,5
P , мПа	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
NH_3 , %	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	10,2

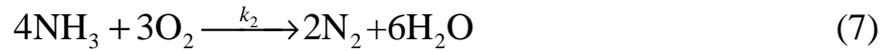
Как видно из табл. 1, степень окисления аммиака на трех платиноидных сетках (сплав № 1) высокая по оксиду азота NO 97,5 %, по оксиду азота N₂O составляет 0,18 %, остальное – молекулярный азот. На трех платиноидных сетках (сплав № 5) степень окисления до оксида азота NO – 97,0 %, а до N₂O – 0,25 %, остальное – N₂, что указывает на негативную роль Pd в сплаве № 5.

В результате исследований, проведенных на различных оксидных катализаторах – чистом Co₃O₄, смешанных контактах КН-2, КН-СХ, было установлено, что более низкая степень окисления аммиака до оксида азота N₂O наблюдается на Zr - Co - O (≤ 0,15 %), что соответствует нормам выброса и составляет 0,5–1 кг N₂O на тонну азотной кислоты. Введение оксида циркония в состав катализатора способствует повышению степени окисления аммиака в оксид азота (II) и, соответственно, подавлению реакции образования закиси азота.

На основе модели, разработанной для платинового катализатора и приведенной в [2], нами была разработана математическая модель окисления аммиака на оксидных катализаторах с учетом образования N₂O, H₂O, N₂ при следующих допущениях. Продольный перенос тепла и вещества не учитывался, так как в экспериментах температура поверхности катализатора поддерживалась постоянной. Для математического описания процесса применялась модель идеального вытеснения по газовой фазе с использованием уравнений материального баланса по NH₃, O₂, NO, H₂O, N₂, N₂O. Скорость процесса окисления аммиака определяется скоростью его массо- и теплопереноса. Разделить процессы химического превращения и переноса теплоты и вещества не представляется возможным. В связи с этим изучение процесса окисления аммиака сводилось к получению структуры математического описания в слое оксидного катализатора с учетом процессов переноса на основе современных представлений о механизме реакции и полученных нами экспериментальных данных по влиянию кислорода, азота, паров воды на процесс окисления аммиака оксидном катализаторе и данных по термодесорбции [5, 6].

Был выбран следующий стехиометрический базис кинетически независимых маршрутов окисления аммиака:





Для описания процесса образования азота выбраны реакции (7) и (8), так как реакция восстановления NO аммиаком может быть получена алгебраической суммой реакций (7) и (8). Следовательно, выбранные кинетически независимые маршруты реакций могут описать сложный процесс окисления аммиака.

Скорость расходования аммиака и образования NO определяются по уравнениям:

$$r_{\text{NH}_3} = -k_1 \cdot P_{\text{NH}_3} \cdot P_{\text{O}_2}^{0,25} - k_2 \cdot P_{\text{NH}_3} \cdot P_{\text{O}_2} - k_4 \cdot P_{\text{NH}_3} \cdot P_{\text{O}_2}^{0,5} \quad (10)$$

$$r_{\text{O}_2} = -1,25 \cdot k_1 \cdot P_{\text{NH}_3} \cdot P_{\text{O}_2}^{0,25} - 0,75 \cdot k_2 P_{\text{NH}_3} P_{\text{O}_2} - k_4 P_{\text{NH}_3} P_{\text{O}_2}^{0,5} + 0,5k_3 P_{\text{NO}} \quad (11)$$

$$r_{\text{NO}} = k_1 \cdot P_{\text{NH}_3} \cdot P_{\text{O}_2}^{0,25} - k_3 \cdot P_{\text{NO}} \quad (12)$$

$$r_{\text{H}_2\text{O}} = 1,5 \cdot k_1 \cdot P_{\text{NH}_3} \cdot P_{\text{O}_2}^{0,25} + 1,5k_2 \cdot P_{\text{NH}_3} P_{\text{O}_2} + 1,5k_4 P_{\text{NH}_3} P_{\text{O}_2}^{0,5} \quad (13)$$

$$r_{\text{N}_2\text{O}} = k_4 \cdot P_{\text{NH}_3} \cdot P_{\text{O}_2}^{0,5} \quad (14)$$

$$r_{\text{N}_2} = 0,5 \cdot k_2 \cdot P_{\text{NH}_3} \cdot P_{\text{O}_2}^{0,5} + 0,5k_3 \cdot P_{\text{NO}} \quad (15)$$

Математическое описание процесса окисления аммиака в слое оксидного катализатора с учетом процессов переноса имеет следующий вид:

$$\frac{dx_i}{dt} = \frac{b_i \cdot s}{10^2 \cdot y_0 \cdot e} \cdot (y_i - y_{si}), \text{ где } i = 1, 2 \quad (16)$$

$$\frac{dx_k}{dt} = \frac{b_k \cdot s}{10^2 \cdot y_0 \cdot k} \cdot (y_k - y_{sk}), \text{ где } k = 3, 4, 5, 6 \quad (17)$$

Концентрацию веществ на поверхности оксидного катализатора можно определить из системы уравнений, описывающих внешнедиффузионный процесс на пористой поверхности катализатора в стационарных условиях:

$$\frac{b_i \cdot P}{RT} = (y_i - y_{Si}) = r_i \quad (18)$$

$$a \cdot (T_S - T_0) = \sum_{j=3}^3 \Delta H_j \cdot r_j, \text{ где } T_S = \text{const} \quad (19)$$

$$y_{S6} = 1 - \sum_{i=1}^4 Y_{Si} \quad (20)$$

где T_0 – температура смеси в газовом объеме, К; T_S – температура поверхности катализатора, К; r_j – скорость реакции по j -му маршруту; ΔH_j – тепловой эффект реакции по j -му маршруту; a – коэффициент теплопередачи от сеток к газовому потоку, $\text{кДж}/\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{К}$; r_i – скорость накопления компонентов. Граничные условия: $\tau = 0$; $x_i = 0$.

Система дифференциальных уравнений 16, 17 вместе с системой алгебраических уравнений 18 – 20 составляет математическое описание внешне-диффузионного процесса окисления аммиака на оксидном катализаторе. Кроме этого нами разработана методика расчета степени окисления аммиака на оксидных катализаторах. Для расчета процесса определены коэффициенты массо- и теплопереноса от газового потока к катализатору, а, следовательно, и физико-химические свойства смеси в зависимости от температуры, давления и состава смеси.

Система дифференциальных уравнений 16, 17 решалась методом Кутты-Мерсона (переменный шаг интегрирования), который по сравнению с методом Рунге-Кутты позволяет вычислить правые части уравнений меньшее число раз. Данный алгоритм расчета показал высокую эффективность при решении полученной системы уравнений. Программа расчета констант скоростей на языке Turbo Basic позволила определить константы скоростей реакций по маршрутам при постоянной температуре. Результаты расчета приведены в табл. 2.

На основании уравнений Аррениуса $\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2}$ и $k = B \cdot e^{-E/RT}$ были

определены предэкспоненциальные множители и энергии активации кинетически независимых маршрутов реакций окисления аммиака на оксидном катализаторе. На основании теории активированного комплекса (переходно-

го состояния) определены энтальпия ΔH^\ddagger и энтропия ΔS^\ddagger активации в соответствии с уравнениями:

$$E = \Delta H^\ddagger + RT \quad (21)$$

$$k = \frac{RT}{N_A \cdot h} \cdot e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \cdot e^{\frac{-\Delta H^\ddagger}{RT}} \quad (22)$$

Таблица 2

Зависимость констант скоростей от температуры

T, К	k_1	k_2	k_3	k_4
1073	1,65	0,05	0,002	0,01
1123	1,7	0,01	0,0023	0,014
1173	1,9	0,005	0,0028	0,016

Результаты, приведенные в табл. 2, свидетельствует о высокой степени покрытия катализатора кислородом в интервале температур 1073 – 1223 К и невысокой скорости протекания реакции окисления аммиака до азота по маршруту (7). Зависимость k_3 от температуры обусловлена влиянием температуры на константу адсорбции NO на катализаторе, которая входит в k_3 множителем в квадрате, т.е. повышение температуры значительно интенсифицирует реакцию окисления аммиака в оксид азота (II) и подавляет реакцию разложения NO. При этом сходимость расчетных и экспериментальных выходов оксида азота (II) хорошая, разница составляет не более 1 – 3 %. Данные приведены в табл. 3 и на рисунке.

Таблица 3

Результаты расчета с помощью разработанной модели при следующих условиях: T = 1123 К, P = 1,013·10⁵ Па, v = 2 м/с

Компонент реакционной смеси	Исходные концен- трации компонентов, доли ед.	Время контактирования t, с				
		0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
NH ₃	0,1	94,39	99,672	99,981	99,999	100,00
O ₂	0,2	57,265	60,47	60,604	60,561	60,509
NO	0,0001	87,598	92,371	92,444	92,247	92,035
H ₂ O	0,015	94,309	99,672	99,981	99,999	100,00
N ₂	0,684	24,293	25,779	25,965	26,076	26,182

Полученная математическая модель процесса окисления аммиака с учетом физико-химических свойств аммиачно-воздушной смеси и нитрозного газа, найденные константы скоростей и их температурные зависимости позволяют находить оптимальный технологический режим процесса окисления аммиака на оксидных катализаторах при различных давлениях в широком диапазоне изменения технологических параметров.

Разработанную модель и программу можно рекомендовать для расчета реактора окисления аммиака с использованием оксидных катализаторов.

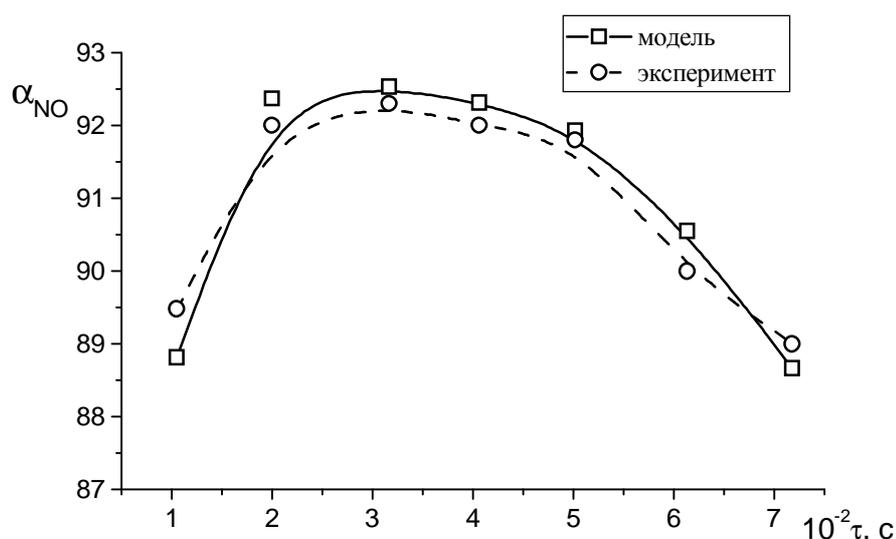


Рисунок – Зависимость степени окисления аммиака от времени контактирования на катализаторе Zr - Fe - Mn - Bi - O при $T = 1123$ К.

Список литературы: 1. Товажнянський Л.Л., Лобойко А.Я. Технологія зв'язаного азоту / за ред. Лобойко А.Я. – Харків: НТУ „ХПІ”, 2007. – 536 с. 2. Савенков А.С. Каталитические свойства поверхности платины в реакции окисления аммиака и математическое моделирование процесса // В кн. Каталитические и массообменные процессы под давлением в технологии. 3. Леонтьев А.В., Фомичева О.А., Проскурина М.В. и др. Современная химия оксида азота (I) // Успехи химии. – 2001. – № 70 (2). – С. 107 – 119. 4. Рябчун А.А., Савенков А.С., Никитюк А.В. Исследование кинетики взаимодействия железооксидных катализаторов с реакционной средой окисления аммиака // Вестник Харьк. Государств. политехнич. университет. – Х.: ХГПУ. – 1999. – Вып. 26. – С. 107 – 110. 5. Близнюк О.Н., Черкашин В.Н. Окисление аммиака техническим кислородом / В кн. Каталитические и массообменные процессы под давлением. Под ред. проф. Лобойко А.Я. – Харьков: Основа, 1993. – С. 34 – 46. 6. Близнюк О.Н., Противень И.Н., Савенков А.С. и др. Исследования кинетики окислительных процессов на поверхности железооксидных катализаторов / Вестник НТУ “ХПИ”. – Харьков: НТУ “ХПИ”, 2002. – Т. 1, № 23. – С. 54 – 57. 7. Perez-Ramirez J., Santhosh M. and Bruckner A. Reduction of N_2O over FeMFI-zeolites: influence of the preparation method on the iron species and catalytic behavior // J. Catal. – 2004. – Vol. 223 – P. 13 – 27.

Поступила в редколлегию 14.04.08