

*А.Н. БУТЕНКО*, канд. техн. наук, *А.А. ЮРЧЕНКО*, аспирант,  
НТУ “ХПИ”, г. Харьков, Украина

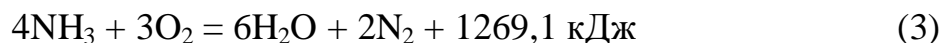
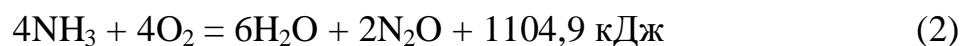
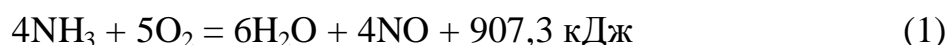
## **О КИНЕТИЧЕСКИХ И НЕКОТОРЫХ ДРУГИХ ПАРАМЕТРАХ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА ДО ОКСИДА АЗОТА (II) НА НАНЕСЕННЫХ НЕПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

У статті розглядаються шляхи вирішення актуальних проблем різного напрямку та наводяться попередні результати експериментальних досліджень процесу окиснення амоніаку на нанесених оксидних каталізаторах. Визначені напрямки першочергових подальших наукових досліджень.

The ways to solve the actual problems of different directions are considered in the article. The preliminary results of research work as for ammonia oxidation on the oxide bed catalysts are shown. The directions of top-priority further investigations are determined.

Хотя процесс каталитического окисления аммиака используется в промышленных масштабах начиная с первых лет XX столетия, является не совсем точным утверждение о том, что научные и технологические аспекты этого сложного процесса в настоящее время доведены до совершенства и пути его дальнейшей модернизации с целью улучшения бесперспективны. Такая точка зрения противоречит современной теории познания, базирующейся, прежде всего, на эксперименте, моделирование, анализе, синтезе и т.д.

Основными суммарными химическими реакциями данного процесса являются следующие экзотермические [1]:



Из этого сразу становится очевидным, что одной из не решенных к настоящему времени задач является изыскание путей «подавления» реакций (2) и (3) и выбор из нескольких вариантов наиболее технологически приемлемого. Считаем, что такую задачу невозможно решить, не изучив механизм брутто-реакций (1) – (3). Это другая из важных проблем, решить которую очень желательно на пути замены платиноидных катализаторов на более де-

шевые и доступные. Показательно то, что вопрос такой замены решается уже много десятилетий [2 – 5], но создать катализатор-конкурент платиноидным контактам пока не удается. На наш взгляд, это следствие отсутствия к настоящему времени стройной теории о механизме данной реакции и высокая сложность процесса в целом.

В связи с заменой платиноидных контактов на оксидные возникают вопросы, которые касаются, прежде всего, технологических параметров работы контактного аппарата и, в частности, кинетики протекания процесса селективного окисления аммиака до монооксида азота. Любой гетерогенный катализатор не вызывает, а ускоряет термодинамически возможный химический процесс. Ясно, что возникает обоснованный вопрос: за счет каких же факторов может быть достигнуто это ускорение? Накопленный многолетний опыт показывает, что для огромного большинства каталитических процессов выполняется математическое соотношение, известное в науке как уравнение Аррениуса, на основании которого может быть определена из опытных данных энергия активации. Для гетерогенных каталитических реакций осложнения могут возникнуть в связи с диффузионными явлениями при достаточно высоких температурах.

Данная работа как раз и посвящена началу исследований кинетических зависимостей указанного процесса на новом кобальтохромовом контакте на носителе.

Автор работы [6] считает, и с ним нельзя не согласиться, что с точки зрения промышленной технологии именно на основе данных о химической кинетике процесса необходимо решать как минимум следующие задачи:

1. Устанавливать механизм химических реакций.
2. Накапливать надежные экспериментальные данные о скорости реакции.
3. Обработать полученные данные и находить связи в форме математических уравнений и моделей.
4. Выполнив вышеизложенное, можно приступить к проектированию (или модернизации) химического реактора.
5. Точно определять режимы работы, методы контроля технологического оборудования.

Одной из основных кинетических характеристик, необходимых для понимания сущности процесса окисления аммиака до NO на оксидных катализаторах, является порядок реакции –  $n$ .

Известно несколько способов, позволяющих найти порядок гетерогенной-каталитической реакции.

Наиболее простым, но достаточно точным является дифференциальный метод Вант-Гоффа, основанный на использовании следующего уравнения:

$$n = \frac{\lg v_1 - \lg v_2}{\lg C_1 - \lg C_2}, \quad (4)$$

где  $v_1$  и  $v_2$  – скорости реакции с различными начальными концентрациями ( $C_1$ ,  $C_2$ ) аммиака в аммиачно-воздушной смеси (АВС).

Значения основных характеристик процесса окислительной конверсии аммиака до оксида азота (II) на нанесенном оксиднохромовом катализаторе приведены в таблице.

Таблица

Характеристики процесса окислительной конверсии аммиака до оксида азота (II)  
на нанесенном оксиднохромовом катализаторе

Концентрация NH <sub>3</sub> в АВС, $C_{NH_3}$ , об. %	Температура протекания процесса, К	Выход NO, $\alpha$ , %	Порядок реакции, n
5	973	93,4	1,05
5,5	1008	94,8	1,07
6	1043	96,1	1,09
6,5	1078	95,8	1,10

Полученные результаты показали, что значения n для данного катализатора находятся в интервале значений от 1,05 до 1,10, что в среднем составляет 1,08.

Константы скоростей рассчитывали, используя уравнение для скорости реакции n-го порядка, которое в нашем случае при n = 1,08 имеет вид:

$$v = -\frac{dC_{NH_3}}{d\tau} = kC_{NH_3}^{1,08}, \quad (5)$$

где  $v$  – скорость реакции,  $k$  – константа скорости,  $C_{NH_3}$  – концентрация аммиака в аммиачно-воздушной смеси.

После интегрирования равенства (5) получили следующее уравнение:

$$k = \frac{12,5}{\tau} \left\{ \frac{1}{[C_1(1-\alpha)]^{0,08}} - \frac{1}{C_1^{0,08}} \right\}, \quad (6)$$

где  $\tau$  – время контактирования, с,  $\alpha$  – выход монооксида азота, доли ед.

Подстановка числовых значений в уравнение (6) дает в результате следующее значение константы скорости процесса окислительной конверсии аммиака до NO на нанесенном оксидном кобальтохромовом катализаторе –  $120 \text{ с}^{-1}$ .

В результате данной работы установлено, что порядок реакции (1) по аммиаку на испытанном катализаторе близок к 1 и получено кинетическое уравнение для данного контакта.

Что касается механизма исследуемого процесса, то следует отметить, что он достаточно глубоко изучен и представлен в [7].

Однако, там речь идет, во-первых, о механизме на платине, а не на оксидных контактах и, во-вторых, механизм исследовался в глубоком вакууме, а не в условиях, близких по давлению к промышленным.

Такая ситуация заставляет возвращаться к его исследованию.

**Список литературы:** 1. *Атрощенко В.И.* Технология азотной кислоты: уч. пособие для студ. химико-технол. спец. высш. уч. завед. / *В.И. Атрощенко, С.И. Каргин.* – М.: Химия, 1970. – 494 с. 2. *Эпштейн Д.А.* Низкотемпературный двухступенчатый катализатор окисления аммиака / *Д.А. Эпштейн, Н.М. Ткаченко* // Журнал прикладной химии. – 1938. – Том XI, Вып. 5. – С. 731 – 733. 3. *Темкин М.И.* Окисление аммиака на неплатиновом катализаторе / [*М.И. Темкин, Н.М. Морозов, Л.О. Апельбаум и др.*] // Проблемы физической химии. – 1959. – Вып. 2. – С. 14 – 26. 4. *Морозов Н.М.* Окисление аммиака на оксидах металлов / *Н.М. Морозов, Л.И. Лукьянова, М.И. Темкин* // Кинетика и катализ. – 1966. – Том VII. – С. 172-175. 5. *Караваев М.М.* Каталитическое окисление аммиака / *Караваев М.М., Засорин А.П., Клецев Н.Ф.* – М.: Химия, 1983. – 232 с. 6. *Вэйлас С.* Химическая кинетика и расчеты промышленных реакторов / *С. Вэйлас*; [пер. с англ. М.И. Рогайлиной и Ю.А. Сокомлинского]. – М.: Химия, 1964. – 432 с. 7. *Лобойко А.Я.* Каталитические и массообменные процессы под давлением в технологии неорганических веществ / [*А.Я. Лобойко, В.В. Кутовой, А.С. Савенков и др.*]; под ред. А.Я. Лобойко. – Х.: Основа, 1993. – 216 с.

Поступила в редколлегию 22.03.10