

УДК 544.42, 661.56

АНАЛИЗ ОБРАЗОВАНИЯ N₂O В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА НА ПЛАТИНЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

Близнюк О.Н., Савенков А.С., Кузнецов П.В., Масалитина Н.Ю.

АНАЛІЗ УТВОРЕННЯ N₂O В ПРОЦЕСІ ОКИСНЕННЯ АМІАКУ НА ПЛАТИНІ З ВИКОРИСТАННЯМ МАТЕМАТИЧНОЇ МОДЕЛІ

Близнюк О.М., Савенков О.С., Кузнецов П.В., Масалітіна Н.Ю.

ANALYSIS FORMATION OF NITROGEN (I) OXIDE IN THE OXIDATION OF AMMONIA ON PLATINUM WITH MATHEMATICAL MODELS

Blyznyuk O.N., Savenkov A.S., Kuznetsov P.V., Masalitina N.U.

**Национальный технический университет
«Харьковский политехнический институт», г. Харьков, Украина,
onbliznjuk@ukr.net**

Проведен анализ образования N₂O и предложена кинетическая модель процесса окисления аммиака до NO на катализаторе на основе металлов платиновой группы с учетом образования N₂O, H₂O, N₂ и физико-химических свойств аммиачно-воздушной смеси и нитрозного газа, которую можно рекомендовать для расчетов реакторов окисления аммиака.

Ключевые слова: окисление аммиака, катализатор, кинетическая модель

Проведено аналіз утворення N₂O і запропоновано кінетичну модель процесу окиснення аміаку до NO на катализаторі на основі металів платинової групи з урахуванням утворення N₂O, H₂O, N₂ та фізико-хімічних властивостей аміачно-повітряної суміші та нитрозного газу, яку можна рекомендувати для розрахунків реакторів окиснення аміаку.

Ключові слова: окиснення аміаку, катализатор, кінетична модель

Formation of nitrogen (I) oxide in the ammonia oxidation are analyzed. Kinetic model of ammonia oxidation to NO on platinum group metals (PGM)-based catalysts allows for N₂O, H₂O and N₂ creation and physico-chemical properties of ammonia/air mixture and nitrous gas has been developed, which may be recommended to use in catalyst ammonia oxidation reactor design.

Keywords: ammonia oxidation, catalyst, kinetic model

Введение

В настоящее время единственным промышленным способом получения азотной кислоты является каталитическое окисление аммиака кислородом воздуха с последующим поглощением полученных оксидов азота водой. Процесс производства азотной кислоты включает в себя несколько стадий:

- 1) контактное окисление аммиака кислородом воздуха;
- 2) абсорбцию оксидов азота водой с образованием азотной кислоты;

3) каталитическую очистку хвостовых газов.

Суммарный процесс можно представить в виде уравнения:

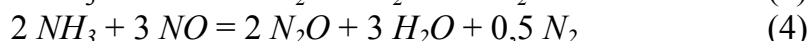
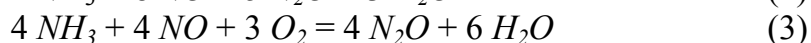
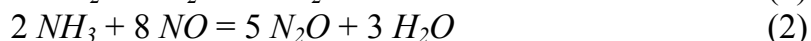


Стадия окисления аммиака определяет показатели всего производства азотной кислоты, расходные коэффициенты по аммиаку, вложения катализатора на основе металлов платиновой группы (МПГ), энергетические возможности технологических схем. В последнее время для процесса разработаны новые пакеты платиноидных катализаторных сеток, отработаны технологические режимы, созданы математические модели, позволяющие рассчитать реактор окисления аммиака, в широком интервале изменения параметров [1–6].

Постановка задачи

Одновременно было выявлено, что наряду с оксидом азота (II), при высокотемпературном окислении аммиака образуется от 2,8 до 3,8 кг N_2O на тонну HNO_3 в зависимости от степени конверсии NH_3 . Международные соглашения обязывают уменьшить выбросы N_2O в технологии азотной кислоты не более 1,85 кг/т 100% HNO_3 (1 т N_2O эквивалентны 310 т CO_2) [5-7]. Исходя из этого нами было, проведены исследования возможностей уменьшения образования N_2O в процессе окисления аммиака на металлах платиновой группы (МПГ) под давлением 0,786 МПа. Катализатор: Pt – 90 %; Rh – 10 %; $D_{\text{пр}} = 0,072 \cdot 10^{-3}$ м.

Закись азота N_2O образуется в производстве HNO_3 как нежелательный продукт при каталитическом окислении аммиака по следующим химическим реакциям



Анализ исследований

Исследования проводились проточным методом на укрупненной лабораторной установке, позволяющей моделировать промышленные условия под давлением. Была определена концентрация N_2O и степень окисления аммиака в N_2O в зависимости от следующих технологических параметров:

температуры, К: 1073; 1123; 1173, 1223;

времени контакта, $\tau \cdot 10^4$, с: 0,5 – 1,0 – 1,5 – 2,0 – 2,5;

линейной скорости (н. у.), м/с: 2 – 4 – 6 – 8 – 10.

Результаты исследования зависимости выхода N_2O от времени контакта приведены на рис. 1.

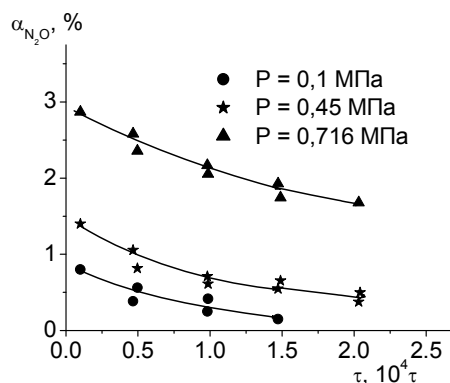


Рис. 1. Зависимость степени окисления NH_3 в N_2O от времени контактирования; $T = 1123 \text{ K}$

Из характера кривых видно, что увеличение времени контакта приводит к уменьшению выхода оксида азота (I). Это связано с увеличением выхода основного продукта окисления аммиака – оксида азота (II). При малых временах контакта, из-за высокой нагрузки по аммиаку на катализатор, создаются условия для адсорбции аммиака и его превращения в оксид азота (I). Повышение времени контакта, или увеличение числа контактных сеток уменьшает напряженность катализатора, и создаются условия для направления процесса в сторону целевой реакции образования оксида азота (II).

Увеличение времени контакта приводит к уменьшению выхода N_2O . Это связано с увеличением целевого продукта NO .

Влияние линейной скорости на выход оксида азота (I) приведено на рис 2.

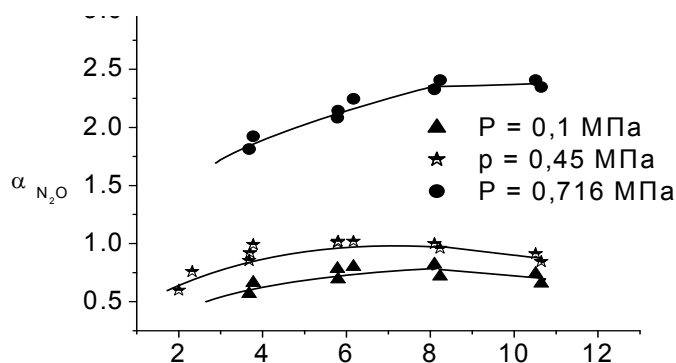


Рис. 2. Зависимость степени окисления NH_3 в N_2O от линейной скорости. м/с; $T = 1123 \text{ K}$

Полученные данные подтверждают, что реакция окисления аммиака – быстрый процесс, протекающий в области внешней диффузии, и поэтому линейная скорость газового потока при постоянном времени контакта оказывает влияние на выход оксида азота (I). Увеличение линейной скорости улучшает массообмен между поверхностью катализатора и компонентами аммиачно-воздушной смеси, и при определенных величинах коэффициентов обмена выход оксида азота (I), при прочих равных параметрах, достигает максимального значения и далее не меняется.

Повышение температуры от 1123 до 1223 K приводит к уменьшению выхода оксида азота (I) (рис. 3).

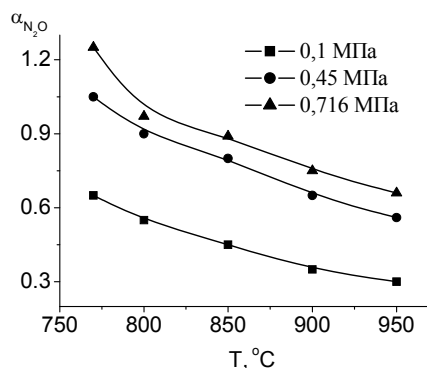


Рис. 3. Зависимость степени окисления NH_3 в N_2O от температуры

При высоких температурах платиноидные сетки в избытке покрыты кислородом, и на них происходит селективное окисление аммиака в оксид азота (II) за счет подавления побочных конкурирующих реакций.

Для поддержания высокого выхода оксида азота (II) при ведении процесса под давлением и обеспечения минимальных потерь аммиака в виде оксида азота (I) необходимо поддерживать оптимальные линейные скорости газового потока (2 – 4 м/с), повышенные температуры катализа (1150 – 1190 К) и время контакта ($1,3 \cdot 10^{-4}$ – $1,7 \cdot 10^{-4}$) сек.

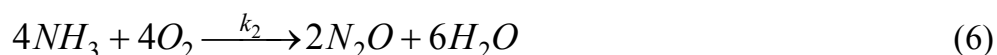
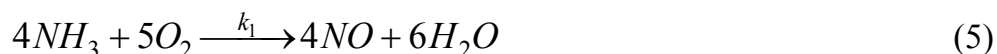
При высоких температурах платиноидные сетки в избытке покрыты кислородом и на них происходит селективное окисление до NO за счет снижения выхода N_2O . Увеличение линейной скорости улучшает массообмен между поверхностью катализатора и компонентами АВС, что и повышает выход N_2O до определенного предела.

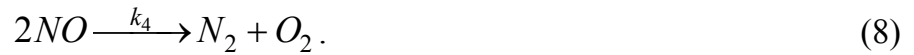
С учетом полученных экспериментальных данных был рассчитан материальный баланс промышленного процесса окисления аммиака в агрегате азотной кислоты под давлением 0,716 МПа. $G_{HNO_3} = 15000$ кг/час, $C_{NH_3} = 10,5\%$ об., $\alpha_{NO} = 1\%$, $\alpha_{N_2O} = 1,5\%$. В результате расчета материального баланса процесса окисления аммиака по разработанной компьютерной программе установлено:

1. При $\alpha_{N_2O} = 0,5\%$: $C_{N_2O} = 0,03\%$ об., $G(N_2O / HNO_3) = 1,88$ кг N_2O /т HNO_3 ;
2. При $\alpha_{N_2O} = 1,0\%$: $C_{N_2O} = 0,05\%$ об., $G(N_2O / HNO_3) = 3,77$ кг N_2O /т HNO_3 ;
3. При $\alpha_{N_2O} = 1,5\%$: $C_{N_2O} = 0,08\%$ об., $G(N_2O / HNO_3) = 5,7$ кг N_2O /т HNO_3 .

Полученные экспериментальные данные по образованию N_2O и расчеты материального баланса процесса окисления NH_3 в агрегатах 0,716 МПа были обработаны с помощью предложенной математической модели с учетом N_2O . Впервые для расчета была введена реакция окисления NH_3 до N_2O ($\alpha_{N_2O} = 0,5 - 2,5\%$).

Стехиометрический базис маршрутов реакции окисления аммиака для платиноидного катализатора имеет вид:





Скорости по маршрутам (5–8) были описаны выражениями:

$$v_1 = k_1 \cdot P_{NH_3} \cdot P_{O_2}^{0.5} \quad (9)$$

$$v_2 = k_2 \cdot P_{NH_3} \cdot P_{O_2} \quad (10)$$

$$v_3 = k_3 \cdot P_{NH_3} \quad (11)$$

$$v_4 = k_4 \cdot P_{N_2O}, \quad (12)$$

где: k_1, k_2, k_3, k_4 – константы скоростей по маршрутам.

Кинетическая модель реакции, связанная с расходом аммиака и образованием NO имеет следующий вид:

$$v_{NH_3} = -k_1 P_{NH_3} \cdot P_{O_2}^{0.5} - k_2 P_{NH_3} \cdot P_{O_2} - k_3 P_{NH_3} \quad (13)$$

$$v_{NO} = k_1 P_{NH_3} \cdot P_{O_2}^{0.5} - k_4 P_{NO}^2 \quad (14)$$

$$v_{N_2O} = k_2 P_{NH_3} \cdot P_{O_2}. \quad (15)$$

Математическое описание процесса окисления аммиака в слое катализатора представлено следующими выражениями:

$$\frac{dx_i}{d\tau} = \frac{\beta_i \cdot S_{y0}}{10^4 \cdot y_{0i}} \cdot (y_i - y_{is}) \quad (16)$$

$$\frac{dx_n}{d\tau} = \frac{\beta_n \cdot S_{y0}}{10^4 \cdot y_{0i}} \cdot (y_n - y_{ns}), \quad (17)$$

где: $i=1, 2$; x_i – степень превращения NH_3 и O_2 ;

$n = 3, 4, 5, 6$ – количество молей NO, H_2O , мол. доли;

N_2O, N_2 – образовавшихся из одного моля аммиака;

y_{0i} – начальная мольная доля NH_3 и O_2 в смеси;

y_i, y_{is} – текущая мольная доля NH_3 и O_2 в объеме и на поверхности катализатора.

Концентрацию веществ на поверхности катализатора определяли из следующей системы уравнений:

$$\frac{\beta_i \cdot P}{R \cdot \tau} (y_i - y_{is}) = \sum_{j=1}^4 V_{ij} \cdot v_j \quad (18)$$

$$\alpha(T_s - T_0) = \sum_{j=1}^4 H_j \cdot v_j \quad (19)$$

$$y_{6S} = 1 - \sum_{i=1}^5 y_{is}, T_s = const, \quad (20)$$

где: $i=1, 2, 3, 4, 5, 6$ – $NH_3, O_2, NO, H_2O, N_2O, N_2$;

T_0 – температура смеси в газовом объеме;

T_s – температура поверхности катализатора;

r_j – скорость реакции по j -му маршруту (реакции 5–8);

ΔH_j – тепловой эффект реализации по j -му маршруту;

α – коэффициент теплопередачи от сеток к газовому потоку, кДж/м²·кг.

Выводы

По разработанной математической модели проведен расчет степеней окисления аммиака на платиноидных катализаторах в NO, N_2O, N_2 с учетом физико-химических свойств газовой смеси. Предложенную кинетическую модель можно рекомендовать для расчетов реакторов окисления аммиака.

Литература

1. Савенков А. С. Каталитические свойства поверхности платины в реакции окисления аммиака и математическое моделирование процесса // Каталитические и массообменные процессы под давлением в технологии неорганических веществ. – Харьков: Основа, 1993. – С. 46–63.
2. Бесков В. С., Бруштейн Е. А., Головня Е. В. Моделирование процесса окисления аммиака на платиноидных сетках // Катализ в промышленности. – 2008. – № 2. – С. 31–36.
3. Бесков В.С., Вяткин Ю.Л., Савенков А.С. Теоретическая оптимизация реакции окисления аммиака // Теоретические основы химической технологии. – 1980. – Т. 14, № 3. – С.442–445.
4. Бесков В.С., Кузенков А.П., Новиков Э.А. и др. Математическая модель промышленного реактора окисления аммиака на платиноидном катализаторе // Химическая промышленность. – 1977. – № 9. – С. 691–693.
5. Близнюк О.М., Савенков А.С., Яковичин В.О., Масалітіна Н.Ю., Огурцов О.М. Утворення N_2O в технології нітратної кислоти // Хімічна промисловість України. – 2010. – №3(98). – С. 3–7.
6. Cybulski A., Moulijn J.A., Stankiewicz A. *Novel Concepts in Catalysis and Chemical Reactors*. – WILEY-VCH – 2010 – 372 p.
7. Vannice M.A. *Kinetics of Catalytic Reactions*. – Springer – 2005 – 240 p.