

## МАТЕМАТИЧНИЙ ОПИС НЕСТАЦІОНАРНОГО ПРОЦЕСУ ОКИСЛЕННЯ АМІАКУ НА ПЛАТИНІ

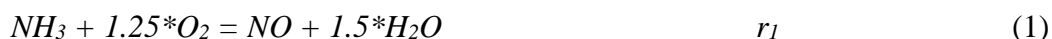
*Савенков А.С., Мірошніченко Н.М., Близнюк О.М., Рищенко І.М.  
Національний технічний університет «Харківський Політехнічний  
Інститут»*

*e-mail: savenkov1943@gmail.com, [d\\_tasha@ukr.net](mailto:d_tasha@ukr.net)*

## MATHEMATICAL DESCRIPTION OF THE NON-STATIONARY PROCESS OF AMMONIA OXIDATION ON PLATINUM

*Savenkov A.S., Miroshnichenko N.M., Blyzniuk O.M., Ryshchenko I.M.  
National Technical University "Kharkiv Politechnic Institute"*

Реакцію окислення аміаку на платиноїдному катализаторі проводять при температурах 800-920 °С і тисках 1-10 ат. Реакція описується наступною схемою перетворення з п'ятьма маршрутами:



Процес протікає з високою швидкістю в області зовнішньої дифузії. Час контакту  $(1-3) \cdot 10^{-4}$  сек практично при 100% перетворенні аміаку. Процес хімічного випаровування (через окислення  $Pt$ ) платиноїдів (5-10% мас. Родію  $Rh$ , інше  $Pt$ ) маршрут (5) відбувається протягом місяців. Адіабатичний процес в шарі ідеального витіснення описується системою рівнянь:

$$\frac{dN_i}{dv_k} = W_i \cdot S_{уд} \quad (6)$$

$$N_0 N_s C_p \frac{dN_i}{dv_k} = \sum_i^5 r_i Q_{pi} S_{уд} \quad (7)$$

$$N_0 \cdot \frac{dN_s}{dv_k} = \sum_i^n W_i \cdot S_{уд} \quad (8)$$

$$\frac{dG_k}{dt} = -r_5 \cdot M_{PtO_2} \cdot g_{Pt} \cdot v_k \quad (9)$$

Граничні і початкові умови:  $v_k = 0, N_i = N_{oi}, T = T_0, N_s = 1, t = 0, G_k = G_{k0}$

де  $N_i$  – мольний потік і-го компонента в газовому об'ємі, моль/сек;

$N = \sum_i^n N_i$  – поточна сума молей усіх компонентів;

$N_0 = \sum_i^n N_{oi}$  – те ж, але на вході в реактор;

$N_s = \frac{N}{N_0}$  – відносна зміна числа молей газової суміші;

$n=7$  – число компонентів в системі.

Система двофазна Г–Т. Компоненти: 1 – аміак, 2 – кисень, 3 – азоту оксид, 4 – вода, 5 – азот, 6 –  $PtO_2$  у газовій фазі та 7 –  $Pt_s$  – тверда фаза.

$C_p$  – мольна диференційна теплоємність реакційної суміші, Дж/моль·град;

$r_j$  – швидкість реакції по маршруту  $j$ , моль/м<sup>2</sup>·сек;

$Q_{pj}$  – тепловий ефект маршруту  $j$ , Дж/моль;

$W_i$  – швидкість перетворення компонентаі, моль/м<sup>2</sup>·сек.

$$W = S * r$$

(6),  $W$  – вектор – стовбець швидкостей перетворення компонентів газової фази

$S$  – стехіометрична матриця реакції (6×5),

$r$  – вектор-стовпець швидкостей реакції за маршрутами (1-5);

$T$  – температура у газовій фазі, К;

$v_k$  – поточний об'єм каталізатора, м<sup>3</sup>.

Усі  $r_i = \varphi_j(c_s, T_s)$  обчислюються на умовах поверхні каталізатора і вид функцій узятий з роботи [2] для  $j=1, 2, 3$ . Вважаючи механізм реакції як в [2], отримаємо для  $r_4$  вираз

$$r_4 = \frac{k_4 P_1 P_3}{1 + K_1 \sqrt{P_2}}$$

Фізико-хімічне обґрунтування структури швидкості реакції за маршрутом (5)  $r_s$  отримано в роботі [1]. В даній роботі ця структура була модифікована з урахуванням переважного покриття поверхні каталізатора киснем газової фази

$$r_s = A \frac{P_2}{1 + K_1 P_2}$$

$P_i$  – парціальний тиск компонентів, Па.

Показано [1], що коефіцієнт  $A$  залежить як від температури поверхні каталізатора  $T_s$ , так і від температури газової фази  $T$ :  $A = A_0 T^{-0.5} \exp(-\frac{E}{RT_s})$ . У статті подається  $E=42500$  Дж/моль.

Тут  $A_0, K_2, K_l$  – емпіричні коефіцієнти, які знаходяться з експериментів по втратах  $Pt$  у процесі експлуатації установок окиснення амоніаку.

В системі рівнянь (6)-(9)  $G_{k0}$  – маса каталізатора у пакеті сіток до реакції, кг,  $G_k$  – поточна маса каталізатора у пакеті сіток, кг,  $M_{PtO_2}$  – молекулярна маса  $PtO_2$ ,  $g_{Pt}$  – масова доля  $Pt$  у  $PtO_2$  ( $g_{Pt}=0,859$ ).

Умови на поверхні каталізатора знайдемо, вирішуючи систему рівнянь (11):

$$\begin{aligned} \beta_i^s \frac{P}{R} \left[ \frac{y_i}{T} - \frac{y_{si}}{T_s} \right] &= W_i^s \\ \alpha(T_s - T) &= \sum_j^5 r_j Q_{pj} \\ \sum_i y_{si} &= 1 \end{aligned} \quad (11)$$

Тут  $W_i^s, \beta_i^s$  – розраховані на одиницю поверхні каталізатора,  $y_i, y_{si}$  – мольні долі компонентів у газовій фазі та на поверхні каталізатора.

Системи (6) – (9) та (11) можна використовувати для рішення задачі. На практиці зручніше мати справу з кількістю сіток (маса сіток фіксується), а не з

об'ємом каталізатора. Замінивши у (6) – (9)  $v_k = v_{k1} * n$ , де  $v_{k1}$  – об'єм однієї сітки,  $v_k$  – об'єм усіх сіток,  $n$  – число сіток, отримаємо систему рівнянь (12) – (15) для розрахунку процесу у газовій фазі та втрат платини, а також систему (16) – (18) для розрахунку умов процесу на поверхні каталізатора:

$$\frac{dN_i}{dn} = W_i * 1.635 \quad (12)$$

$$N_0 N_s C_p \frac{dT}{dn} = \sum_i^5 r_i Q p_i * 1.635 \quad (13)$$

$$N_0 * \frac{dN_s}{dn} = \sum_i^n W_i * 1.635 \quad (14)$$

$$\frac{dG_k}{dt} = -r_5 * M_{PtO_2} * g_{Pt} * v_k \quad (15)$$

Граничні та початкові умови: при  $n=0$ ,  $N_i = N_{0i}$ ,  $T = T_0$ ,  $N_s = 1$   
при  $t=0$   $G_k = G_{k0}$

Для розрахунку умов поверхні маємо

$$\beta_i^s \frac{P}{RT_{cp}} [y_i - y_{si}] = W_i^s \quad (16)$$

$$\alpha(T_s - T) = \sum_j^5 \Gamma_j Q_{pj} \quad (17)$$

$$\sum_i y_{si} = 1 \quad (18)$$

тут  $T_{cp} = \frac{T+T_s}{2}$ ,  $S_{y_0} * v_{k1} = 1.635$ ,  $P$  – загальний тиск, МПа.

Усі фізико-хімічні параметри суміші та окремих компонентів (в'язкість, теплопровідність, теплоємність) розраховуються при  $T_{cp}$ . Коефіцієнти  $\beta_i^s$ ,  $\alpha$  – визначаються за критеріальними рівняннями роботи [2]. Параметри кінетичних рівнянь  $r_1 - r_4$  визначені зі стаціонарних експериментів з окиснення амоніаку на новому платиноїдному каталізаторі при варіаціях  $P$ ,  $T$ ,  $C_{0i}$ . З допомогою математичного опису (12) – (18) оброблюється масив нестационарних експериментів з втрат платини.

*Перелік літератури:*

1. Savenkov A.S., Avina S.I., Loboiko V.A. *Russian journal of applied chemistry*, 2012, .85(10), p.1524-1530.

2. Савенков А.С., Близнюк О.Н., Вяткин Ю.Л., / *Хімічна промисловість України*, 2011, №5, с. 3-8.