

УДК 544.42, 661.56

**АНАЛИЗ ОБРАЗОВАНИЯ N<sub>2</sub>O В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА НА ПЛАТИНЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ**

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

**АНАЛІЗ УТВОРЕННЯ N<sub>2</sub>O 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](mailto:onbliznjuk@ukr.net)**

*Проведен анализ образования N<sub>2</sub>O и предложена кинетическая модель процесса окисления аммиака до NO на катализаторе на основе металлов платиновой группы с учетом образования N<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> 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 N<sub>2</sub>O і запропоновано кінетичну модель процесу окиснення аміаку до NO на катализаторі на основі металів платинової групи з урахуванням утворення N<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> 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 N<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O and N<sub>2</sub> 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

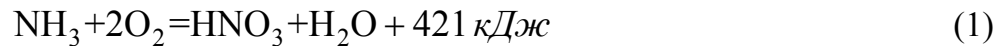
**Введение**

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:

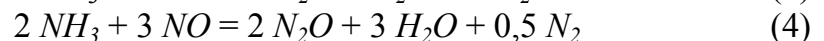
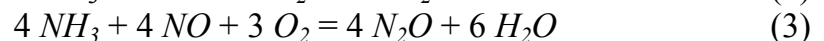
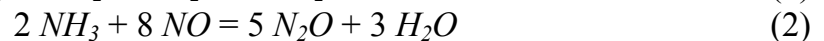
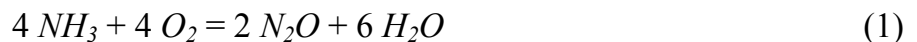


Стадия окисления аммиака определяет показатели всего производства азотной кислоты, расходные коэффициенты по аммиаку, вложения катализатора на основе металлов платиновой группы (МПГ), энергетические возможности технологических схем. В последнее время для процесса разработаны новые пакеты платиноидных 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  $\text{N}_2\text{O}$  на тонну  $\text{HNO}_3$  в зависимости от степени конверсии  $\text{NH}_3$ . Международные соглашения обязывают уменьшить выбросы  $\text{N}_2\text{O}$  в технологии азотной кислоты не более 1,85 кг/т 100%  $\text{HNO}_3$  (1 т  $\text{N}_2\text{O}$  эквивалентны 310 т  $\text{CO}_2$ ) [5-7]. Исходя из этого нами было, проведены исследования возможностей уменьшения образования  $\text{N}_2\text{O}$  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  $\text{N}_2\text{O}$  образуется в производстве  $\text{HNO}_3$  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  $\text{N}_2\text{O}$  и степень окисления аммиака в  $\text{N}_2\text{O}$  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  $\text{N}_2\text{O}$  от времени контакта приведены на рис. 1.

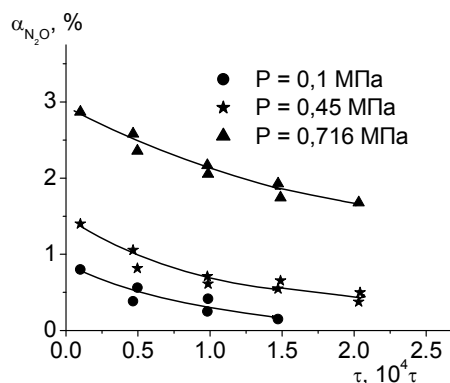


Рис. 1. Зависимость степени окисления  $NH_3$  в  $N_2O$  от времени контактирования;  $T = 1123 \text{ K}$

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.

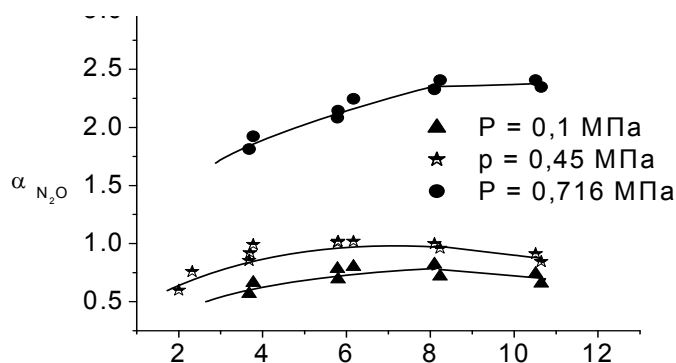


Рис. 2. Зависимость степени окисления  $NH_3$  в  $N_2O$  от линейной скорости. м/с;  $T = 1123 \text{ K}$

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).

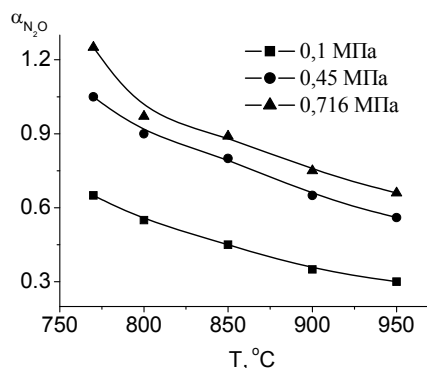


Рис. 3. Зависимость степени окисления  $NH_3$  в  $N_2O$  от температуры

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.

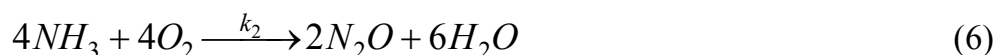
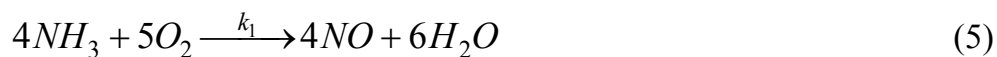
При высоких температурах платиноидные сетки в избытке покрыты кислородом и на них происходит селективное окисление до  $NO$  за счет снижения выхода  $N_2O$ . Увеличение линейной скорости улучшает массообмен между поверхностью катализатора и компонентами АВС, что и повышает выход  $N_2O$  до определенного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

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

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

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

$$v_4 = k_4 \cdot P_{NO}, \quad (12)$$

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);

$\Delta H_j$  – тепловой эффект реализации по  $j$ -му маршруту;

$\alpha$  – коэффициент теплопередачи от сеток к газовому потоку,  $\text{кДж/м}^2 \cdot \text{кг}$ .

### 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.