

3. *Shabtai J.* A molecular View of heterogeneous catalysis, proceedings of the first Francqui Colloquim, 19 – 20 February / J. Shabtai, Lazar and E. Biron // Brussels, 1984R. 27 (1984) – p. 35
4. *Maria J. Climent* Mono- and Multisite Solid Catalysts in Cascade Reactions for Chemical Process Intensification / J. Maria Climent, Avelino Corma, Sara Iborra // ChemSusChem 2009 – 2. – p. 500 – 506.
5. *Huang M.* A molecular View of heterogeneous catalysis, proceedings of the first Francqui Colloquim, 19 – 20 February / M. Huang, P.A. Zielinski, J. Moulod and S. Kaliaguine // Brussels, 1994R. 118, 1994. – p. 33.
6. *Creyghton E.J.* Stereoselective Meerwein–Ponndorf–Verley and Oppenauer reactions catalysed by zeolite BEA / E.J. Creyghton, S.D. Ganeshie, R.S. Downing, H. van Bekkum // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 1997 – p. 457-472.

УДК 661.566

КІНЕТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ СЕЛЕКТИВНОГО КАТАЛІТИЧНОГО ВІДНОВЛЕННЯ NO_x АМОНІАКОМ У ВИРОБНИЦТВІ НІТРОГЕН (I) ОКСИДУ

Масалітіна Н.Ю., Савенков О.С., Огурцов О.М.

КИНЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СЕЛЕКТИВНОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ NO_x АММИАКОМ В ПРОИЗВОДСТВЕ ОКСИДА АЗОТА (I)

Масалитина Н.Ю., Савенков А.С., Огурцов О.Н.

KINETIC MODELING OF SELECTIVE CATALYTIC REDUCTION OF NO_x BY NH_3 IN NITROGEN (I) OXIDE PRODUCTION

Masalitina N., Savenkov A., Ogurtsov A.

Національний технічний університет "ХПІ",
Харків, Україна
nat_masalitina@ukr.net

Розроблена кінетична модель селективного каталітичного відновлення NO_x амоніаком на церій-вмістних змішаних оксидних каталізаторах. Кінетична модель, що враховує зовнішньодифузійне гальмування, розроблена на основі комплексу експериментальних даних. Аналіз експериментальних даних показав значний вплив концентрацій NO_x і NH_3 на ступінь конверсії за різних температур та часу контакту. Зіставлення експериментальних та розрахункових даних показало добру збіжність.

Ключові слова: каталізатор, кінетична модель, селективне каталітичне відновлення (СКВ), нітроген оксид

Разработана кинетическая модель селективного каталитического восстановления NO_x аммиаком на церий-содержащих смешанных оксидных катализаторах. Кинетическая

модель, учитывающая эффект внешнедиффузионного торможения, разработана на основе комплекса экспериментальных данных. Анализ экспериментальных данных показал значительное влияние концентраций NO_x и NH_3 на степень конверсии при разных температурах и времени контакта. Сопоставление экспериментальных и расчетных данных показывает хорошую сходимость.

Ключевые слова: катализатор, кинетическая модель, селективное каталитическое восстановление (СКВ), оксид азота

A kinetic model for the selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 over a Ce-content mixed-oxide catalyst was developed. A kinetic model which includes the effect of washcoat diffusion limitations is developed on the basis of experimental observations. Analysis of experimental data indicated that feed concentrations of NO_x and NH_3 had significant effects on the NO_x conversion. The model was constructed from a range of reactant concentrations and temperatures. The model could describe all validation experiments very well. A good agreement is obtained between the experimental observations and the model predictions.

Keywords: catalyst, kinetic model, selective catalytic reduction (SCR), nitrogen oxide

Постановка та актуальність задачі

Актуальність розробки нової технології нітроген (I) оксиду – закису азоту низькотемпературним окисненням амоніаку пов'язана із зростанням потреби в N_2O . Нітроген (I) оксид застосовують в медицині, як ракетне паливо та як очисник у виробництві напівпровідникових матеріалів. Розвиток каталітичних процесів селективного окислення вуглеводнів закисом азоту поставив нове завдання – створення процесів отримання закису азоту з одиничною потужністю на порядок більшою, ніж установки одиничної потужності в декілька тисяч тонн на рік, які базуються на термічному розкладанні нітрит-нітратних солей. Подальше збільшення потужності, таких установок практично неможливо унаслідок високої вибухонебезпечності процесу. Найбільш перспективним напрямом створення таких процесів є каталітичне низькотемпературне окиснення аміаку киснем повітря в закис азоту. При цьому технічні вимоги технологій виробництва вуглеводнів накладають жорсткі обмеження на вміст в газуватій суміші продуктів реакції речовин з більш сильними окислювальними властивостями – оксигену, нітроген (II) оксиду (NO) та нітроген (IV) оксиду (NO_2).

На катализаторі перебігає переважно реакція окиснення амоніаку в нітроген (I) оксид $2NH_3 + 2O_2 = N_2O + 3H_2O$. Але одночасно можливий перебіг побічних реакцій, таких як $2NH_3 + 2,5O_2 = 2NO + 3H_2O$, яка призводить до утворення вищих нітроген оксидів, а також реакції $2NH_3 + 1,5O_2 = N_2 + 3H_2O$, яка зменшує селективність утворення цільового продукту N_2O [3].

Розроблені нами катализатори забезпечують рівень селективності по нітроген (I) оксиду не нижче за 92,5–93,5 % [3]. При цьому тільки 0,2–0,5 % амоніаку окислюється до NO по реакції $2NH_3 + 2,5O_2 = 2NO + 3H_2O$. Частина NO відновлюється на катализаторі за реакцією $4NH_3 + 4NO + O_2 = 4N_2 + 6H_2O$. При цьому також перебігає реакція утворення нітроген (I) оксиду $4NH_3 + 4NO + 3O_2 = 4N_2O + 6H_2O$.

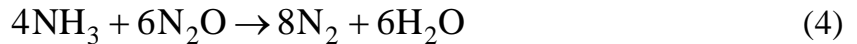
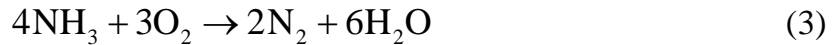
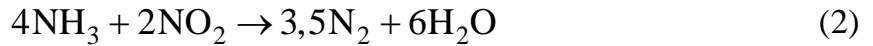
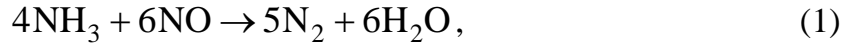
Газуватий потік продуктів реакції виводять для виділення цільового продукту – нітроген (I) оксиду, який розбавлений молекулярним нітрогеном, як інертним газом. Для покращення кондиції цільового продукту газуватий потік продуктів реакції пропускають через шар розробленого нами чотирьохкомпонентного церій-вмістного

**КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИХ
ТА БІОХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ І СИСТЕМ**

оксидного каталізатору селективного відновлення NO_x амоніаком за температури 200–240°C.

Результати та обговорення

Каталітичне відновлення NO_x амоніаком по наступним реакціям



дозволяють моделювати кінетику процесу селективної каталітичної очистки цільового продукту від нітроген оксидів NO_x наступною системою диференціальних рівнянь:

$$\begin{aligned} \frac{dC_{\text{N}_2\text{O}}}{dt} &= -1,5w_1; & \frac{dC_{\text{NO}_2}}{dt} &= -0,75w_2; & \frac{dC_{\text{NO}}}{dt} &= -1,5w_3; \\ \frac{dC_{\text{O}_2}}{dt} &= -1,5w_4; & \frac{dC_{\text{N}_2}}{dt} &= 2w_1 + 0,875w_2 + 1,25w_3 + 0,5w_4; & & \\ \frac{dC_{\text{NH}_3}}{dt} &= -(w_1 + w_2 + w_3 + w_4); & \frac{dC_{\text{H}_2\text{O}}}{dt} &= 1,5(w_1 + w_2 + w_3 + w_4), & & \end{aligned} \quad (5)$$

де залежності швидкостей реакцій мають вигляд $w_1 = k_1(C_{\text{NH}_3})^{n_1}(C_{\text{N}_2\text{O}})^{n_2}$; $w_2 = k_2(C_{\text{NH}_3})^{n_3}(C_{\text{NO}_2})^{n_4}$; $w_3 = k_3(C_{\text{NH}_3})^{n_5}(C_{\text{NO}})^{n_6}$; $w_4 = k_4(C_{\text{NH}_3})^{n_7}(C_{\text{O}_2})^{n_8}$; а рішення системи рівнянь (1–3) проводять методом чисельного інтегрування задачі Коши одношаговим методом Рунге-Кутта четвертого порядку, використовуючи як підгінні параметри константи швидкостей k_i , ($i = 1 \div 4$) та показники степенів n_j , ($j = 1 \div 8$) [5]. Прикладом такого роду чисельного кінетичного моделювання є залежність ступеню конверсії амоніаку та нітроген оксидів α від часу контакту τ (рис. 1).

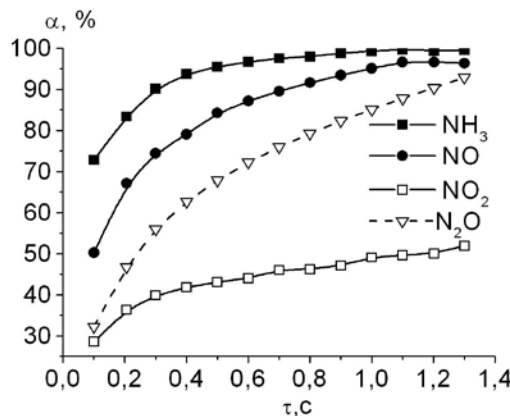


Рис. 1. Кінетичне моделювання каталітичної очистки нітрозних газів: залежність ступеню конверсії від часу контакту

На рис. 2 точками представлена кінетична крива розкладання NO_x в нормованих координатах: по осі ординат – C/C_0 – концентрація NO_x , нормована на початкову концентрацію; по осі абсцис – t/τ – час реакції, нормований на час контакту. Ця кінетична крива розкладання NO_x на поверхні каталізатора може бути достатньо добре інтерпольована в рамках запропонованої в попередній роботі нестационарної кінетичної моделі (nonsteady kinetic model, NSK-модель) [5–7].

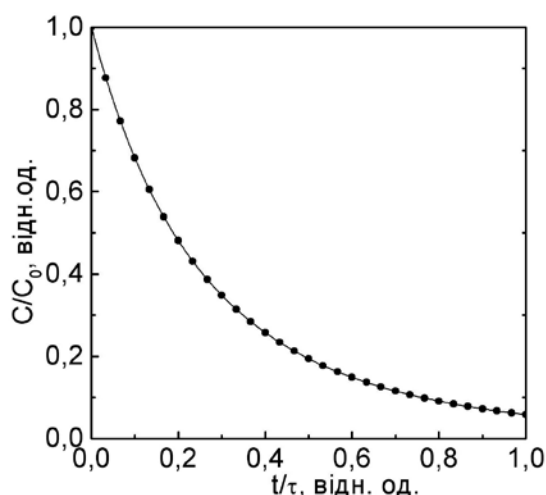
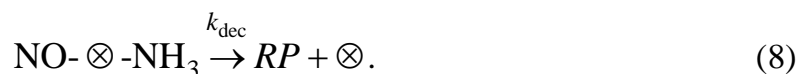
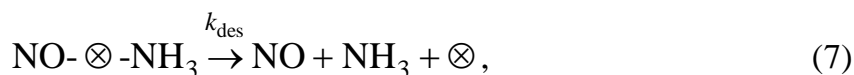


Рис. 2. Кінетичне моделювання каталітичної очистки нітрозних газів: кінетична крива розкладання NO_x

Ми можемо представити елементарний акт розкладання молекули NO як комбінацію трьох процесів:



Процес (6) відображає іммобілізацію молекул реагентів на активному центрі (\otimes) на поверхні каталізатора з константою швидкості k_{ads} (adsorption) та формування збудженого метастабільного локального комплексу, $\text{NO}-\otimes-\text{NH}_3$. Далі або молекули реагентів в процесі (7) десорбують з активного центра (\otimes) каталізатора з константою швидкості k_{des} (desorption) та система повертається у вихідний стан, або, у відповідності з реакцією (1), на активному центрі (\otimes) в процесі (8) з константою швидкості k_{dec} відбувається каталітичне розкладання (decomposition) метастабільного комплексу $\text{NO}-\otimes-\text{NH}_3$ на продукти RP (reaction products). В цьому випадку, як було показано в роботі [5], кінетика розкладання NO описується виразом

$$C = \frac{k_{\text{ads}} C_{\text{NO}}^0 C_{\otimes}^0}{k_{\text{ads}} C_{\otimes}^0 + k_{\text{des}} + k_{\text{dec}}} - \frac{k_{\text{ads}} C_{\text{NO}}^0 C_{\otimes}^0}{k_{\text{ads}} C_{\otimes}^0 + k_{\text{des}} + k_{\text{dec}}} \exp\left[-(k_{\text{ads}} C_{\otimes}^0 + k_{\text{des}} + k_{\text{dec}}) \cdot t\right], \quad (9)$$

де C_{NO}^0 – початкова концентрація нітроген оксиду; C_{\otimes}^0 – початкова концентрація незайнятих активних центрів каталізатора. В нормованих координатах C/C_0 та t/τ кінетику розкладання можна виразити рівнянням

$$\frac{C}{C_0} = \exp\left[-\tau(k_{\text{ads}} C_{\otimes}^0 + k_{\text{des}} + k_{\text{dec}}) \cdot \frac{t}{\tau}\right]. \quad (10)$$

Апроксимація кінетичної кривої розкладання нітроген (II) оксиду по формулі (10), яка представлена на рис. 1(б) суцільною лінією, демонструє придатність запропонованої моделі для опису кінетики розглянутого процесу, що може бути основою для розробки на основі NSK-моделі аналітичного методу порівняння результатів експериментів із різними каталізаторами [1–4].

Висновки

Запропонований нестационарний кінетичний метод дозволив достатньо точно описати кінетику розкладання NO в технології очистки продукційного газу у виробництві закису азоту для потреб органічного синтезу. Приведена кінетична модель дозволяє визначити оптимальний час контакту, вміст компонентів газової суміші, а також реакційний об'єм каталізатора для реакцій відновлення нітроген (II) оксиду аміаком.

Література

1. *Andreoli S.* MnO_x-CeO₂ catalysts synthesized by solution combustion synthesis for the low-temperature NH₃-SCR / S. Andreoli, F. Deorsola, R. Pirone // *Catalysis Today*. – 2015. – V. 253. – P. 199–206.
2. *Shen B.* Iron-doped Mn-Ce/TiO₂ catalyst for low temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃ / B. Shen, T. Liu, N. Zhao, X. Yang, L. Deng // *Journal of Environmental Sciences*. – 2010. – V. 22, №9. – P. 1447–1454.
3. *Masalitina N.Yu.* Catalytic ammonia oxidation to nitrogen (I) oxide / N.Yu. Masalitina, A.S. Savenkov // *Austrian Journal of Technical and Natural Sciences, "East West" Association for Advanced Studies and Higher Education GmbH, Vienna*. – 2015. – № 9–10. – P. 71–74.
4. *Savenkov A.S.* Fe-Ce-Mn-Bi-O mixed oxides catalysts for the low-temperature NH₃-SCR / A.S. Savenkov, N.Yu. Masalitina / *Materiály XI mezinárodní vědecko-praktická konference "Věda a vznik. Lékařství. Biologické vědy. Chemie a chemická technologie-2015"*. – Praha : Publishing House "Education and Science". – 2015. – V. 13. – P. 80–82.
5. *Огурцов А.Н.* Моделирование нестационарной кинетики радиационной модификации материалов электронными возбуждениями: Эволюция характеристической люминесценции модельных кристаллов и диссоциация биополимеров ДНК / А.Н. Огурцов, О.Н. Близнюк, Н.Ю. Масалитина // *ITE*. – 2012. – № 1. – С. 43–51.

6. Огурцов А.Н. Кинетическое моделирование разложения оксида азота (I) в технологиях очистки хвостовых газов и стимулированной диссоциации биополимеров ДНК / А.Н. Огурцов, О.М. Близнюк // Интегрированные технологии и энергосбережение. – 2012. – №4. – С. 48–53.

7. Огурцов А.Н. Моделирование нестационарной кинетики каталитического восстановления оксида азота (I) аммиаком / А.Н. Огурцов, О.Н. Близнюк, А.С. Савенков, А.А. Хлопицкий // Вопросы химии и химической технологии. – 2012. – №5. – С. 147–150.

УДК 544.542.2; 577.34; 661.566

**КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ,
ЩО СТИМУЛЬОВАНІ РЕАКЦІЙНО-АКТИВНИМИ
НІТРОГЕНВМІСНИМИ СПОЛУКАМИ**

Огурцов О.М., Близнюк О.М., Клещев М.Ф.

**КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ,
СТИМУЛИРОВАННЫХ РЕАКЦИОННО-АКТИВНЫМИ
АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ**

Огурцов А.Н., Близнюк О.Н., Клещев Н.Ф.

**KINETIC MODELING OF CHEMICAL PROCESSES STIMULATED
BY REACTIVE NITROGEN SPECIES**

Ogurtsov A., Bliznjuk O., Kleshchev N.

Національний технічний університет "ХПІ",
Харків, Україна
onbliznjuk@ukr.net

За допомогою нестационарного кінетичного методу досліджено кінетику дисоціації біополімерів ДНК, стимульовану реакційно-активними нітрогенвмісними сполуками, що утворюються внаслідок розкладу молекул N_2O в зразках. Одержані значення фактору підсилення дисоціації низькоенергійними електронами, що добре узгоджуються з експериментально отриманими даними.

Ключові слова: нестационарний кінетичний метод, дисоціація біополімерів, ДНК, низькоенергійні електрони, реакційно-активні нітрогенвмісні сполуки

С помощью нестационарного кинетического метода исследована кинетика диссоциации биополимеров ДНК, стимулированную реакционно-активными азотсодержащими соединениями, образующимся вследствие разложения молекул N_2O в образцах. Получены значения фактора усиления диссоциации низкоэнергетичными электронами, которые хорошо согласуются с экспериментально полученными данными.

Ключевые слова: нестационарный кинетический метод, диссоциация биополимеров, ДНК, низкоэнергетичные электроны, реакционно-активные азотсодержащие соединения