

А. Н. ОГУРЦОВ, О. Н. БЛИЗНЮК, А. С. САВЕНКОВ, А. А. ХЛОПИЦКИЙ

МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕСТАЦИОНАРНОЙ КИНЕТИКИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДА АЗОТА(I) АММИАКОМ

Национальный технический университет «ХПИ», г. Харьков

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск

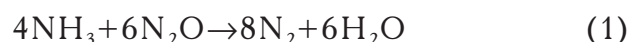
В рамках нестационарной кинетической модели предложен метод описания кинетики каталитического восстановления оксида азота (I) аммиаком. Определены условия применимости данного подхода и вариационные параметры моделирования.

Проблема селективного управления концентрацией и путями превращения оксида азота (I) (закиси азота) является как актуальным химико-технологическим [1] и экологическим [2] компонентом технологии очистки хвостовых газов химических производств, так и одной из потенциальных технологий управляемой модификации свойств биополимеров [3], поскольку N_2O является, с одной стороны, одним из наиболее активных парниковых газов, парниковая активность которого в 310 раз выше, чем у CO [4], а с другой стороны, закись азота обладает сильно выраженными канцерогенными свойствами [5]. Кроме того, в связи с ужесточением требований по экологической безопасности к ракетным топливам в последнее время активно проводится поиск наиболее активных систем в реакции разложения закиси азота, которые могут стать основой при разработке катализатора разложения N_2O , как высокоэнергетического и экологически чистого однокомпонентного ракетного топлива [6].

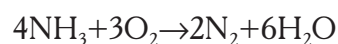
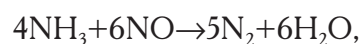
Вместе с тем, оксид азота (I) — это, прежде всего, мощный парниковый и озоноразрушающий газ. Поэтому поиск путей уменьшения выбросов оксидов азота, включая N_2O , является актуальным и необходимым. Главными источниками поступления N_2O в атмосферу антропогенного происхождения признаны тепловые электростанции, автомобильный транспорт, сельское хозяйство и некоторые химические производства, в том числе и азотнокислотные установки. Оксид азота (I) образуется как побочный продукт в производстве азотной кислоты на стадии окисления аммиака при повышенном давлении с применением сеток из металлов платиновой группы в качестве катализатора — 2,8 до 3,8 кг N_2O /т HNO_3 ($\pm 10\%$) в зависимости от степени конверсии аммиака. Крупные азотно-кислотные установки в мире выбрасывают около 400 тыс. т N_2O в год. Это предопределяет необходимость исследования и разработки возможных путей сокращения образования N_2O

по всей технологической линии производства HNO_3 ; непосредственно в контактном аппарате окисления аммиака, в газовом потоке между контактными аппаратами и абсорбционной колонной и на выходе из абсорбционной колонны в отходящем газовом потоке. Производство неконцентрированной азотной кислоты имеет технологическую схему без рецикла, поэтому отходящие газы в полном объеме сбрасываются в атмосферу. Таким образом, узел очистки «хвостовых» газов в производстве неконцентрированной азотной кислоты имеет большое значение, так как он должен обеспечивать экологическую безопасность производства в соответствии с современными требованиями. Очистка хвостовых газов в производстве азотной кислоты осуществляется методами каталитического разложения или восстановления оксидов азота до элементарного азота. Наибольшее распространение получили два метода: в первом — газом-восстановителем является метан, во втором — аммиак [7].

Каталитическое восстановление N_2O аммиаком



вместе с остальными реакциями процесса очистки хвостовых нитрозных газов



позволяют моделировать кинетику процесса селективной каталитической очистки отходящих газов от оксидов азота следующей системой дифференциальных уравнений

$$\frac{dC_{N_2O}}{dt} = -1,5w_1; \quad \frac{dC_{NO_2}}{dt} = -0,75w_2;$$

$$\frac{dC_{NO}}{dt} = -1,5w_3; \frac{dC_{O_2}}{dt} = -1,5w_4;$$

$$\frac{dC_{N_2}}{dt} = 2w_1 + 0,875w_2 + 1,25w_3 + 0,5w_4; \quad (3)$$

$$\frac{dC_{NH_3}}{dt} = -(w_1 + w_2 + w_3 + w_4);$$

$$\frac{dC_{H_2O}}{dt} = 1,5(w_1 + w_2 + w_3 + w_4),$$

где скорости реакций имеют вид

$$w_1 = k_1(C_{NH_3})^{n_1}(C_{N_2O})^{n_2};$$

$$w_2 = k_2(C_{NH_3})^{n_3}(C_{NO})^{n_4};$$

$$w_3 = k_3(C_{NH_3})^{n_5}(C_{NO})^{n_6};$$

$$w_4 = k_4(C_{NH_3})^{n_7}(C_{O_2})^{n_8};$$

а решение системы уравнений (3) проводят методом численного интегрирования задачи Коши одношаговым методом Рунге-Кутты четвёртого порядка, используя в качестве подгоночных параметров константы скоростей k_i , ($i=1-4$) и показатели степени n_j , ($j=1-8$) [8]. Примером такого рода численного кинетического моделирования является зависимость степени конверсии аммиака и оксидов азота α от времени контактирования τ (рис. 1).

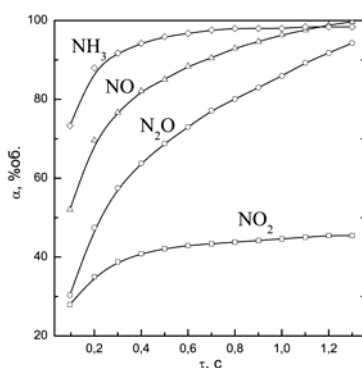
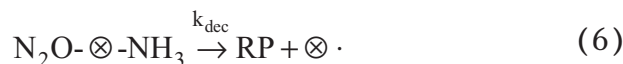


Рис. 1. Зависимость степени конверсии реагентов от времени контактирования

Кинетическая кривая разложения закиси азота в ходе реакции (1) на поверхности катализатора может быть достаточно хорошо интерполирована в рамках предложенной в предыдущей работе нестационарной кинетической модели [9]. Мы можем представить элементарный акт разложения молекулы N_2O как комбинацию трёх процессов



Процесс (4) отображает иммобилизацию молекул реагентов на активном центре (\otimes) на поверхности катализатора с константой скорости k_{ads} (adsorption) и формирование возбуждённого метастабильного локального комплекса, $N_2O-\otimes-NH_3$, который представляет собой метастабильный локальный центр М. Затем либо молекулы реагентов в процессе (5) десорбируют с активного центра (\otimes) катализатора с константой скорости k_{des} (desorption) и система возвращается в исходное состояние, либо, в соответствии с реакцией (1), на активном центре (\otimes) в процессе (6) с константой скорости k_{dec} происходит каталитическое разложение (decomposition) метастабильного комплекса М на продукты RP (reaction products). В данной модели не рассматриваются процессы конкуренции реагентов за центр связывания и ветвление реакции при образовании продуктов. В этом случае, кинетика процесса описывается следующими кинетическими уравнениями:

$$\frac{dC_M}{dt} = k_{ads} C_R C_{\otimes} - (k_{des} + k_{dec}) C_M, \quad (7)$$

$$\frac{dC_{RP}}{dt} = k_{dec} C_M, \quad (8)$$

где C_R , C_D , C_M , C_{RP} — концентрации реагентов, активных центров, мобильных локальных центров и продуктов реакции, соответственно. Поскольку реагенты могут быть или свободными, или локализованными на активных центрах на поверхности катализатора, то $C_0 = C_R + C_M$, где C_0 — начальная концентрация реагентов, то уравнение (7) может быть переписано в виде

$$\frac{dC_M}{dt} + (k_{ads} C_{\otimes} + k_{des} + k_{dec}) C_M = k_{ads} C_0 C_{\otimes}. \quad (9)$$

Решение этого неоднородного дифференциального уравнения с учётом начальных условий $C_M^0 = 0$ при $t = 0$ имеет вид

$$C_M = \frac{k_{ads} C_0 C_{\otimes}}{k_{ads} C_{\otimes} + k_{des} + k_{dec}} \times (1 - \exp[-(k_{ads} C_{\otimes} + k_{des} + k_{dec})t]). \quad (10)$$

Если ввести константу $A = (k_{des} + k_{dec}) / k_{ads}$,

которая характеризует отношение скоростей процессов распада и образования метастабильных локальных комплексов, $N_2O-\otimes-NH_3$, то уравнение (10) будет иметь вид

$$C_M = C_M^{\max} (1 - \exp[-k_{\text{ads}}(C_{\otimes} + A) \cdot t]), \quad (11)$$

где $C_M^{\max} = C_0 C_{\otimes} (A + C_{\otimes})^{-1}$. Ход кинетической кривой образования метастабильных локальных центров будет определяться соотношениям констант C_d и A . Так как в рассматриваемом нами случае $C_d \gg A$, то есть в случае большой начальной концентрации активных центров и интенсивных процессов иммобилизации молекул реагентов на этих центрах, то кинетика образования метастабильных локальных центров описывается соотношением

$$C_M = C_0 (1 - \exp[-k_{\text{ads}} C_{\otimes} t]). \quad (12)$$

В противоположном случае, когда активных центров мало и эффективность захвата молекул на них низкая, кинетика образования метастабильных локальных центров будет иметь вид

$$C_M = \frac{C_0 C_T^0}{A} (1 - \exp[-k_1 A t]). \quad (13)$$

Поскольку в рамках модели единственным каналом снижения концентрации C закиси азота в системе является связывание молекул N_2O с активными центрами на поверхности катализатора, то в первом приближении считаем

$$C = C_0 - C_M = C_0 \exp[-k_{\text{ads}} C_{\otimes} t]. \quad (14)$$

Для исключения влияния начальных условий на результат моделирования введём характеристическую константу времени $\tau = (k_{\text{ads}} C_{\otimes})^{-1}$ и нормализованные координаты C/C_0 и t/τ . На рис. 2 представлен результат интерполяции по формуле (14) экспериментальных данных восстановления закиси азота аммиаком. В данной модели принята не существенной экспериментально неразличимая в нашем случае специфика механизмов Ленгмюра-Хиншельвуда и Ридила-Или, однако, в отличие от одно-молекулярных моделей гетерогенного катализа, явно учтён процесс десорбции (5) реагентов с поверхности катализатора [10]. Данный подход может применяться в случае $k_{\text{ads}} C_{\otimes} \gg (k_{\text{des}} + k_{\text{dec}})$ с использованием в качестве вариационных параметров константы скорости иммобилизации реагентов на активном центре катализатора и концентрации этих центров.

Таким образом, использование нестационарной кинетической модели позволяет адекватно описать кинетику каталитического восстановления оксида азота (I), что может быть использовано для проведения оптимизации и прогнозирования усло-

вий проведения промышленных процессов, а также оценки эффективности модифицированных катализаторов и новых технологических решений.

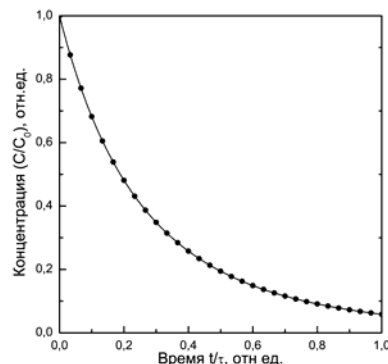


Рис. 2. Кинетическая кривая разложения закиси азота. Точки – экспериментальные данные, кривая – расчёт по формуле (14)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Близнюк О.М., Савенков А.С., Огурцов О.М. Дослідження кінетичних закономірностей низькотемпературного окиснення аміаку до N_2O на $Mn-Ni-Bi-Li-O$ катализаторі // Інтегровані технології та енергозбереження. – 2011. – № 1. – С.18-22.
2. Nitrous Oxide and Climate Change / Ed. by K. Smith. – London: Earthscan Ltd., 2010. – 232 p.
3. Modern Biopolymer Science. Bridging the Divide between Fundamental Treatise and Industrial Application / Ed. by S. Kasapis, I.N. Norton, J.B. Ubbink. – London: Elsevier Inc., 2009. – 627 p.
4. Global Anthropogenic Non- CO_2 Greenhouse Gas Emissions: 1990–2030 / Office of Atmospheric Programs. – Washington: Climate Change Division, 2011. – 182 p.
5. Ohshima H. Genetic and Epigenetic Damage Induced by Reactive Nitrogen Species: Implications in Carcinogenesis / Toxicology Letters. – 2003. – Vol.140–141. – № 1. – P.99–104.
6. Каталитическая активность металлических и нанесённых оксидных катализаторов в реакции разложения закиси азота / Гайдей Т.П., Кокорин А.И., Пиллет Н. и др. // Журн. физ. химии. – 2007. – Т.81. – № 6. – С.1028-1033.
7. Formation and Control of N_2O in Nitric Acid Production. Where do We Stand Today? / J. Pérez-Ramírez, F. Kapteijn, K. Schuffel, J.A. Moulijn // Applied Catalysis B: Environmental. – 2003. – Vol.44. – № 2. – P.117-151.
8. Близнюк О.Н. Каталитические процессы в технологии оксидов азота и азотной кислоты: Дис...докт. тех. наук: 05.17.01. – Х.: НТУ «ХПИ», 2009. – 375 с.
9. Огурцов А.Н., Близнюк О.Н., Масалитина Н.Ю. Моделирование нестационарной кинетики радиационной модификации материалов электронными возбуждениями: Эволюция характеристической люминесценции модельных кри-

таллов и диссоциация биополимеров ДНК // Интегровані технології та енергозбереження. — 2012. — № 1. — С.43-51.

10. *Xu W., Kong J.S., Chen P.* Single-Molecule Kinetic Theory of Heterogeneous and Enzyme Catalysis // *The Journal of Physical Chemistry C.* — 2009. — Vol.113. — № 6. — P.2393-2404.

Поступила в редакцію 12.09.2012