

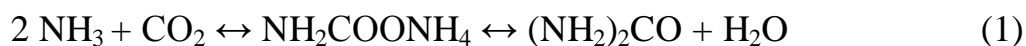
В.В. КАЗАКОВ, д-р техн. наук, проф., ВНУ им. В. Даля, Северодонецк

МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ НАНОАКТИВНЫХ КОМПЛЕКСОВ Rh-Pd КАТАЛИЗАТОРА ОЧИСТКИ CO₂ В ПРОИЗВОДСТВЕ КАРБАМИДА

Представлены основные результаты исследований процесса регенерации отработанного катализатора РПК-1 под воздействием электромагнитных и акустических полей. Показано, что при обработке катализатора монохроматическим пучком частиц сонаров и поляритонов, происходит образование однородных центров нанокатализа и параллельно аннигиляция каталитических центров ответственных за сторонние химические реакции. Приведены дифференциальные уравнения, описывающие механизм изменения концентраций основных продуктов реакции

Ключевые слова: синтез карбамида, углекислый газ, горючие примеси, катализатор, регенерация катализатора, акустическое поле, электромагнитное поле, наноструктурированный каталитический контакт.

Введение. Синтез карбамида осуществляется по известным реакциям взаимодействия NH₃ и CO₂ [1] через образование промежуточного соединения NH₂COONH₄:



Источником CO₂ в существующих технологических схемах производства карбамида является, в основном, отходящий газ производства аммиака.

Примеси, содержащиеся в отходящем газе (H₂, CO, N₂, O₂, CH₄ и другие), оказывают существенное влияние на степень конверсии.

Например, уменьшение содержания CO₂ в исходном газе на 10 % снижает степень конверсии на 20 %, усиливают коррозионную активность реакционной среды, а также создают условия взрывоопасности из-за наличия горючих компонентов в системе. Поэтому очистка газа от перечисленных примесей, и в первую очередь – от горючих, содержащихся в CO₂, является одной из основных стадий подготовки сырья в производстве карбамида.

В настоящее время в Мировой практике нашел широкое применение каталитический способ очистки CO₂ от горючих соединений, в котором используются каталитические системы на основе благородных металлов Rh, Pd, Pt или их сочетаний [2].

© В.В. Казаков, 2015

В азотной промышленности Украины в производстве карбамида для этих целей успешно применяется рутениево-палладиевый катализатор РПК-1. Очистка осуществляется под давлением $0,1 \div 1,0$ МПа и при температуре $150 \div 200$ °С. Катализатор РПК-1, после окончания нормативного срока пробега (≈ 5 лет), отравляется в аффинаж с целью извлечения соединений рутения и палладия.

Результаты экспериментов и их обсуждение. Для разработки и создания технологического процесса регенерации отработанного катализатора РПК-1 были проведены исследования по определению влияния электромагнитных (ЭМ) и акустических (АК) полей на эффективность процесса восстановления физико-химических характеристик отработанного катализатора.

В таблице 1 представлены сравнительные физико-химические свойства свежего и регенерированного в (ЭМ+АК) полях катализатора РПК-1 в водной среде при барботаже CO_2 .

Таблица 1 – Сравнительная физико-химическая характеристика свежего и регенерированного в (ЭМ+АК) полях катализатора РПК-1

№ п/п	Наименование показателя	ТУ У 6-04687873-036-97 "Рутениево-палладиевый катализатор РПК-1" – свежий	РПК-1 регенерированный в (ЭМ+АК) полях
1	2	3	4
1.	Внешний вид	Цилиндрические стержни серовато-черного цвета	
2.	Размеры гранул, мм: диаметр длина	$4 \div 6$ $4 \div 25$	$4 \div 6$ $4 \div 16$
3.	Фракционный состав, %: массовая доля остатка на сите: >5 мм >4 мм <4 мм	 97,8 2,2 –	 97,3 2,6 0,1
4.	Насыпная плотность, кг/дм^3	$0,4 - 0,55$	0,58
5.	Механическая прочность по методу истирания, %, не менее	92,5	94,2
6.	Массовая доля рутения в пересчете на сухое вещество, %	$0,095 \div 0,150$	0,095
7.	Массовая доля палладия в пересчете на сухое вещество, %	$0,095 \div 0,150$	0,095

Продолжение табл. 1

1	2	3	4
8.	Удельная поверхность, м ² /г·кат.	180,2	216,1
9.	Распределение объема пор по эффективным радиусам, мм ³ /г: - менее 100 Å - 100÷250 Å - 250÷500 Å - 500÷1000 Å - 1000÷10000 Å свыше 10000 Å	11,02 10,44 11,12 10,82 109,61 28,64	12,68 12,61 12,61 8,83 142,49 42,87
10.	Пористость, мм ³ /г (%)	189,06 (10,1)	232,09 (11,3)
11.	Активность катализатора (содержание Н ₂ в очищенном газе), % об; не более	0,05	< 0,0005
12.	Массовая доля калия, %	0,006	0,003
13.	Массовая доля Fe ₂ O ₃ , %	0,9	0,2
14.	Массовая доля серы, общ., %	4,7	2,1

Из полученных экспериментальных данных следует, что соотношение между основными компонентами катализатора (Rh, Pd и Al₂O₃) не меняется, однако физико-химические свойства и активность регенерированного катализатора РПК-1 в состоянии зарождения существенно отличаются от свежего катализатора. Это свидетельствует о том, что в состоянии зарождения образуется наибольшее количество атомной фазы и субкристаллических зародышей, активных в реакции очистки СО₂ от горючих газов [3, 4].

В условиях (ЭМ+АК) обработки катализатора РПК-1 изменяется также и селективность каталитического контакта для данного химического процесса. Это обуславливается тем, что параллельно протекающие химические реакции "блокируются" за счет образования селективных наноактивных центров катализа. При обработке катализатора монохроматическим пучком частиц сонаров и поляритонов, происходит образование однородных центров нанокатализа.

(ЭМ+АК) воздействие на отработанный катализатор РПК-1 проводилось в жидкой среде (Н₂О) и в среде газа СО₂, вследствие этого на поверхность каталитического контакта оказывали влияние радикалы и адсорбированные электроны в Н₂О и на поверхностном слое катализатора.

Дифференциальные уравнения, описывающие механизм изменения концентраций основных продуктов реакции выглядят следующим образом:

$$\frac{dc_H}{dt} = D_H \frac{\partial^2 c_H}{\partial r^2} + \frac{2D_H}{r} \cdot \frac{\partial c_H}{\partial r} - 2k_1 c_H^2 - k_2 c_H c_{OH} + k_4 c_{OH} [H_2] - k_5 c_H c_{H_2O_2}, \quad (3)$$

$$\frac{dc_{OH}}{dt} = D_{OH} \frac{\partial^2 c_{OH}}{\partial r^2} + \frac{2D_{OH}}{r} \cdot \frac{\partial c_{OH}}{\partial r} - k_2 c_H c_{OH} - 2k_3 c_{OH}^2 - k_4 c_{OH} [H_2] + k_5 c_H c_{H_2O_2}, \quad (4)$$

$$\frac{dc_{H_2O_2}}{dt} = D_{H_2O_2} \frac{\partial^2 c_{H_2O_2}}{\partial r^2} + \frac{2D_{H_2O_2}}{r} \cdot \frac{\partial c_{H_2O_2}}{\partial r} + k_3 c_{OH}^2 - k_5 c_H c_{H_2O_2}, \quad (5)$$

$$\frac{dc_{H_2}}{dt} = D_{H_2} \frac{\partial^2 c_{H_2}}{\partial r^2} + \frac{2D_{H_2}}{r} \cdot \frac{\partial c_{H_2}}{\partial r} + k_1 c_H^2, \quad (6)$$

где k_i – константы скоростей реакций; $c_H, c_{OH}, c_{H_2}, c_{H_2O_2}$ – локальные концентрации радикалов (H^\bullet, OH^\bullet) и молекул (H_2, H_2O_2) продуктов реакции; $[H_2]$ – концентрация водорода в частице; r – координата; D_i – коэффициент диффузии.

Основываясь на результатах расчетов, в рамках предложенной математической модели процесса, можно сделать следующие выводы о пространственно-временном распределении радикальных (H^\bullet, OH^\bullet) и молекулярных продуктов (H_2, H_2O_2), образующихся при воздействии на воду электромагнитных и акустических волн.

За начальную часть периода колебаний (ЭМ + АК) волн происходит образование H_2O_2 . Концентрация H_2O_2 к этому моменту примерно на два порядка меньше концентрации первоначально образовавшихся в результате расщепления молекул воды радикалов OH^\bullet .

Поскольку величина C_{OH} уменьшается, дальнейшее образование H_2O_2 сильно замедляется, и к моменту t_{np} (t_{np} – время, за которое происходит практически полное (не менее 99,5 %) превращение радикалов H^\bullet и OH^\bullet) доля об-

разовавшегося H_2O_2 эквивалентна 15 % от первоначальной концентрации радикалов OH^\bullet .

Выводы.

Таким образом, проведенными экспериментами и сравнительными исследованиями физико-химических и технических характеристик свежего и регенерированного катализатора РПК-1 показано, что в электромагнитном и акустическом полях формируется наноструктурированный каталитический контакт, обладающий физико-химическими характеристиками, ранее не наблюдававшимися у аналогичных катализаторов.

Список литературы: 1. Горловский Д.М. Технология карбамида / Д.М. Горловский, Л.Н. Альтшулер, В.И. Кучерявый. – Л.: Химия, 1981. – 320 с. 2. Позин М.Е. Технология минеральных удобрений / М.Е. Позин. – Л.: Химия. 1989. – 352 с. 3. Роменский А.В. Ультразвук в гетерогенном катализе: монография / [А.В. Роменский, В.В. Казаков, Г.И. Гринь, А.П. Кунченко]. – Северодонецк: ОАО Северодонецкая городская типография, 2006. – 271 с. 4. Дамиев Р.Р. Гетерогенно-каталитические промышленные процессы под действием электромагнитного излучения СВЧ-диапазона: монография / [Р.Р. Дамиев, И.Х. Бикбулатов, Н.С. Шукаев, Д.Л. Рахманкулов]. – М.: Химия, 2006. – 144 с.

References. 1. Gorlovskij D.M. Tehnologija karbamida (The technology of carbamide) / D.M. Gorlovskij, L.N. Al'tshuler, V.I. Kucherjavij. – Leningrad: Himija, 1981. – 320 s. (in Russian). 2. Pozin M.E. Tehnologija mineral'nyh udobrenij (The technology of mineral fertilizers) / M.E. Pozin. – Leningrad: Himija, 1989. – 352 s. (in Russian). 3. Romenskij A.V. Ul'trazvuk v geterogennom katalize: monografija (Ultrasound in heterogeneous catalysis: monograph) / [A.V. Romenskij, V.V. Kazakov, G.I. Grin', A.P. Kunchenko]. – Severodoneck: OAO Severodoneckaja gorodskaja tipografija, 2006. – 271 s. (in Russian). 4. Damiev R.R. Geterogenno-kataliticheskie promyshlennye processy pod dejstviem jelektromagnitnogo izlucheniya SVCh-diapazona: monografija (Heterogeneous catalytic industrial processes under the influence of electromagnetic radiation in the microwave band: monograph.) / [R.R. Damiev, I.H. Bikbulatov, N.S. Shukaev, D.L. Rahmankulov]. – Moscow: Himija, 2006. – 144 s. (in Russian).

Надійшла (Received) 13.05.15