

УДК 519.711.2 :
: 66.094.73 : 661.56

МОДЕЛИРОВАНИЕ ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА НА ОКСИДНОМ БЛОЧНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

© 2010 г. **В.С. Бесков**¹,
Е.А. Бруштейн², **В.И. Ванчурина**¹,
Е.В. Головня², **А.В. Яценко**²

¹ Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева, Москва

² ООО «НТЦ «Алвиго-М», Москва

В производстве азотной кислоты широко используется двухступенчатый метод окисления аммиака [1] — двухслойная загрузка катализатора. Аммиак не полностью окисляется в слое платиноидных сеток (первая ступень), и доокисляется в слое оксидного катализатора (вторая ступень). Катализаторные платиноидные сетки укладываются непосредственно на слой оксидного катализатора. Для второй ступени окисления перспективно использование катализатора в виде призматических блоков высотой 45—55 мм, имеющих в основании квадраты или шестигранники со стороной 50—70 мм, сотовой структуры [2, 3] из активной промышленной шихты, состоящей, в основном, из оксидов железа и алюминия. Блоки пронизаны однонаправленными 2—5-мм каналами, параллельными движению газового потока (геометрические характеристики зависят от производителя).

Превращения аммиака на оксидном катализаторе аналогичны схеме превращений на платиноидном катализаторе:



Процессы окисления аммиака до оксида азота (II) и элементарного азота в слое катализатора описываются уравнениями:

Бесков В.С. — докт. техн. наук, проф., зав. кафедрой Общей химической технологии РХТУ им. Д.И. Менделеева. Тел.: (499) 978-91-45.
E-mail: beskov@muctr.edu.ru.

Бруштейн Е.А. — гл. специалист ООО «НТЦ «Алвиго-М». Тел.: (495) 469-01-22.

Ванчурина В.И. — докт. техн. наук, проф. той же кафедры.
Тел.: (499) 978-90-63. E-mail: vanchourin@mail.ru.

Головня Е.В. — канд. техн. наук, вед. науч. сотрудник ООО «НТЦ «Алвиго-М». Тел.: (495) 232-14-65. E-mail: egor.golovnya@rambler.ru.

Яценко А.В. — вед. специалист ООО «НТЦ «Алвиго-М». Тел.: (495) 232-14-65. E-mail: andrey.jaschenko@mtu-net.ru.

$$V_0 C_0 \frac{dx}{dV_k} = \beta (C_n - C) S_{уд}, \quad \beta (C_n - C) = W(C_n), \quad (2)$$

где V_0 — объем потока, поступающего в слой при нормальных условиях; V_k — объем катализатора; C_0 — объемная концентрация аммиака в исходной аммиачно-воздушной смеси; x — доля непрореагировавшего аммиака; $S_{уд}$ — поверхность каналов в единице объема блока (удельная поверхность); C и C_n — концентрации, соответственно, в потоке и на поверхности катализатора при рабочих условиях; $W(C_n)$ — скорость превращения аммиака на поверхности катализатора; β — коэффициент массоотдачи.

Превращение оксида азота (II) представлено аналогичными уравнениями, но вместо x используется y — доля превратившегося в NO аммиака, C и C_n — концентрации оксида азота, $W(C_n)$ — скорость превращения NO.

Отметим, что в системе уравнений (2) концентрации аммиака C_{NH_3} и оксида азота C_{NO} определены при рабочих условиях: общем давлении P , температуре T , а C_0 — при нормальных условиях (как и V_0), т.е. при $T_0 = 273$ К, $P_0 = 0,1$ МПа), которые связаны соотношениями:

$$C_{\text{NH}_3} = C_0 x \frac{273}{T} \cdot \frac{P}{P_0}, \quad C_{\text{NO}} = C_0 y \frac{273}{T} \cdot \frac{P}{P_0}. \quad (3)$$

Используем кинетическую модель реакции как на платиноидном катализаторе [4], но, естественно, с другими константами k_1 — k_3 :

$$r_1 = k_1 p_{\text{NH}_3}, \quad r_2 = k_2 p_{\text{NH}_3}, \quad r_3 = k_3 p_{\text{NO}}^2, \quad (4)$$

где r_j — скорости частных реакций в схеме превращений (1); p_{NH_3} , p_{NO} — парциальные давления.

Из (4) следуют скорости превращения аммиака w_1 и оксида азота w_2 :

$$w_1 = -k_1 p_{\text{NH}_3} - k_2 p_{\text{NH}_3}; \quad w_2 = k_2 p_{\text{NH}_3} - k_3 p_{\text{NO}}^2. \quad (5)$$

Парциальные давления компонентов:

$$p_{\text{NH}_3} = PC_0 x; \quad p_{\text{NO}} = PC_0 y. \quad (6)$$

В каналах блочного катализатора течение ламинарное ($Re < 2300$), и коэффициент массоотдачи рассчитывается по формуле [5]:

$$\beta = 1,8 \left(\frac{uD^2}{dL} \right)^{1/3}, \quad (7)$$

где u — скорость потока в канале; D — коэффициент диффузии; d — диаметр; L — длина канала (высота блока).

Формула (7) определена для установившегося течения в канале при $L/d > 50$. На начальном участке канала движение неустановившееся, и значение β надо умножить на коэффициент ϵ_l . Табличные данные $\epsilon_l(L/d)$ из [5] аппроксимированы приближенной формулой:

$$\epsilon_l = 1 + 0,82 \exp(-0,1 l/d), \quad (8)$$

где l — текущая высота канала.

Преобразуем уравнения (2), используя соотношения (3), (5), (6) и зависимости параметров u , D и $S_{\text{уд}}$ от условий процесса:

$$u = \frac{u_0}{S_{\text{св}}} \cdot \frac{T}{273} \cdot \frac{P_0}{P}; \quad D = D_0 \left(\frac{T}{273} \right)^{1,7} \frac{P_0}{P}; \quad S_{\text{уд}} = \frac{4}{d} S_{\text{св}}, \quad (9)$$

где $u_0 = V_0/S$ — скорость потока в сечении реактора при нормальных условиях; $S_{\text{св}}$ — свободное сечение катализаторного блока (доля площади сечения каналов в блоке).

Математическая модель окисления аммиака в блочном катализаторе с принятой кинетической моделью реакции:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dl} &= \frac{\beta_0 \epsilon_T \epsilon_l}{u_0} (x_s - x) = -(K_1 x + K_2 x), \\ \frac{dy}{dl} &= \frac{\beta_0 \epsilon_T \epsilon_l}{u_0} (y_s - y) = K_1 x - K_3 y^2 \\ &(\text{при } l = 0, x = 1, y = 0), \end{aligned} \quad (10)$$

где $\epsilon_T = (\bar{T}/273)^{0,5}$, $\bar{T}$ — средняя температура между температурами потока и блока;

$$\beta_0 = u_0^{1/3} D^{2/3} S_{\text{уд}} / (d S_{\text{св}} L)^{1/3}, \quad (11)$$

β_0 — коэффициент массоотдачи при нормальных

условиях, отнесенный к поверхности катализатора в единице объема блока $S_{\text{уд}}$.

$K_1 = k_{1,\text{уд}} P S_{\text{уд}}$, $K_2 = k_{2,\text{уд}} P S_{\text{уд}}$, $K_3 = k_{3,\text{уд}} P^2 c_0 S_{\text{уд}}$ — параметры уравнений; $k_{1,\text{уд}}$, $k_{2,\text{уд}}$, $k_{3,\text{уд}}$ — константы скоростей частных реакций превращения аммиака, отнесенные к единице наружной поверхности (каналов блока) катализатора.

При изменении условий процесса параметры математической модели пересчитывают. Определяют коэффициент массообмена $\beta_{\text{ст}}$ и константы скоростей реакции $k_{i,\text{ст}}$ при некоторых «стандартных» условиях процесса (индекс «ст»).

$$\beta_0 = \beta_{\text{ст}} \left(\frac{u_0}{u_{0,\text{ст}}} \right)^{1/3} \left(\frac{S_{\text{уд}}}{S_{\text{уд,ст}}} \right)^{2/3} \left(\frac{d_{\text{ст}}}{d} \right)^{2/3} \left(\frac{L_{\text{ст}}}{L} \right)^{1/3}, \quad (12a)$$

$$K_1 = K_{1,\text{ст}} \frac{S_{\text{уд}}}{S_{\text{уд,ст}}} \cdot \frac{P}{P_{\text{ст}}}; \quad K_2 = K_{2,\text{ст}} \frac{S_{\text{уд}}}{S_{\text{уд,ст}}} \cdot \frac{P}{P_{\text{ст}}}, \quad (12б)$$

$$K_3 = K_{3,\text{ст}} \frac{S_{\text{уд}}}{S_{\text{уд,ст}}} \left(\frac{P}{P_{\text{ст}}} \right)^2 \frac{C_0}{C_{0,\text{ст}}}. \quad (12в)$$

Примем такие стандартные условия:

$$u_{0,\text{ст}} = 1 \text{ нм/с}; \quad S_{\text{уд,ст}} = 408 \text{ м}^{-1};$$

$$d_{\text{ст}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ м}; \quad L_{\text{ст}} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ м}.$$

Согласно (12a), $\beta_{\text{ст}} = 10,3 \text{ с}^{-1}$.

Из «стандартных» значений параметров можно рассчитать параметры математической модели для задаваемых условий процесса.

Таким образом, математическая модель окисления аммиака на блочном катализаторе представлена уравнениями (10), параметры которых определены соотношениями (8), (11), (12).

Для определения численных параметров модели были использованы результаты, приведенные в [6]. На 1-й ступени контактирования — платиноидный катализатор, на 2-й — блочный железоалюминиевый катализатор в форме шестигранных призм с размером стороны основания 50 мм, ячейкой квадратного сечения 3×3 мм и толщиной стенки каналов 0,4 мм.

Результаты окисления аммиака при атмосферном давлении в сопоставлении с расчетными данными приведены в табл. 1.

При расчете двухступенчатой системы использовали методы расчета катализаторов платиноидного [4], а также блочного.

Таблица 1

Экспериментальные и расчетные данные испытания при атмосферном давлении двухступенчатой каталитической системы с блочным катализатором на 2-й ступени

Катализатор	u_0 , м/с	C_0 , об. %	T , К	Выход NO, %, после	
				платиноидного катализатора	каталитической системы*
Платиноидный	1,25	9,9	1073	91,4	96,5/96,4
Блочный + платиноидный	2,00	10,4	1073	88,4	95,2/95,6

* В числителе экспериментальные, в знаменателе расчетные значения.

Были проведены также опытно-промышленные испытания двухступенчатых систем с блочным катализатором в реакторе с рабочим диаметром 150 мм, смонтированном в ОАО «Акрон» (Великий Новгород) и функционирующем в режиме агрегата УКЛ-7. Исследованы каталитические системы, содержащие на 1-й ступени окисления аммиака девять тканых платиноидных сеток из 92-мкм проволоки или девять—одиннадцать вязаных платиноидных сеток из 76-мкм проволоки. Платиноидные сетки произведены в ОАО «ЕзОЦМ», их состав, мас. %: 81 Pt, 15Pd, 3,5 Rh и 0,5 Ru. При загрузке каталитических слоев платиноидные сетки размещали непосредственно на слое блочного катализатора. На 2-ю ступень окисления был загружен блочный катализатор ИК-42-1, производство ИК СО РАН (Новосибирск). Катализаторные блоки имели форму призм высотой 50 мм, со стороной основания - квадрата 75 мм, пронизанные каналами квадратного сечения 5×5 мм с толщиной стенок 1,5 мм.

Нагрузка на реактор по очищенной на фильтрах аммиачно-воздушной смеси составляла около 500 нм³/ч (60000 нм³/ч в пересчете на режим работы агрегата УКЛ-7) при концентрации аммиака в смеси 10,3—10,7 об. %, высота слоя блочного катализатора 50 мм, при этом температуру конверсии поддерживали на уровне 880—890 °С. Продолжительность испытания в каждом опыте — до 5 сут.

Содержания аммиака и оксида азота в газовой смеси и степень конверсии аммиака рассчитывали по методике [7]. При этом относительная погрешность определения степени конверсии аммиака не превышала 0,5 %. Результаты экспериментов приведены в табл. 2.

Как видно из табл. 1 и 2, результаты расчета выхода оксида азота близки к экспериментальным данным независимо от режимных параметров окисления аммиака.

На основе разработанных математических моделей процесса в слое платиноидных сеток [4] и блочного катализатора написана программа расчета окисления аммиака на разных каталитических системах, содержащих слой платиноидного катализатора в виде тканых и вязаных сеток из проволоки разного диаметра и слой блочного катализатора с разной геометрией блоков.

В настоящее время программа используется для расчета промышленных контактных аппаратов.

Расчеты процесса в промышленных условиях функционирования агрегатов УКЛ-7 показали, что при переходе от системы с двенадцатью платиноидными сетками на двухступенчатую систему с восемью—девятью платиноидными сетками и слоем оксидного блочного катализатора уменьшение числа сеток составит 25—33 %. При этом обеспечиваются

Таблица 2

Экспериментальные (числитель) и расчетные (знаменатель) данные испытания в режиме агрегата УКЛ-7 двухступенчатой каталитической системы с блочным катализатором на 2-й ступени

Число сеток, шт.	Выход NO, %
1-я ступень – 6–9 тканых сеток, 2-я ступень – блочный катализатор	
6	90,4/91,3
7	92,2/92,5
8	93,8/93,9
9	95,0/95,3
1-я ступень – 9–11 вязаных сеток, 2-я ступень – блочный катализатор	
9	93,7/93,7
11	94,1/94,2

высокие экспериментальные значения выхода оксида азота (II) на уровне 93,8—95,0 %. Как видно из табл. 2, расчетные значения выхода NO близки к экспериментальным и равны 93,9—95,3 %.

Отметим, что применение блочного катализатора сотовой структуры уменьшает неоднородность распределения потока по сечению реактора [8], т.е. улучшает газодинамические условия процесса в катализаторном слое.

Выводы

1. Разработана математическая модель процесса окисления аммиака на оксидном блочном катализаторе. Для уточнения параметров математической модели использованы экспериментальные данные, полученные в лабораторном и опытном реакторах. Опытный реактор функционировал при технологических параметрах, соответствующих параметрам агрегата производства неконцентрированной азотной кислоты УКЛ-7. Результаты расчета выхода оксида азота удовлетворительно совпадают с экспериментальными данными. Создана программа, позволяющая рассчитывать режимы функционирования промышленных реакторов.

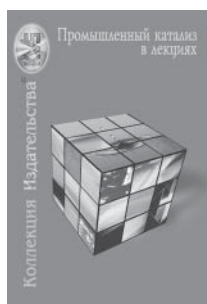
2. Расчеты процесса в промышленных условиях функционирования агрегатов УКЛ-7 показали, что при переходе от одноступенчатой платиноидной системы на двухступенчатую систему с блочным ка-

тализатором уменьшение числа платиноидных секций составит 25—33 %.

Литература

1. Эпштейн Д.А., Ткаченко Н.М., Миниович М.А. и др. // ДАН СССР. 1958. Т. 122. № 5. С.874.
2. Пат. № 1676141 (РФ). Способ приготовления катализатора для окисления аммиака. // В.И. Ванчурин, Е.А. Бруштейн, Г.Д. Наливка. 1991.
3. Пат. № 2063267 (РФ). Катализатор окисления на основе оксидов со структурой перовскита. // С.Ф. Тихов, В.А. Садыков, О.Н. Кимхай и др. 1994.
4. Бесков В.С., Бруштейн Е.А., Ванчурин В.И., Головня Е.В. Моделирование процесса окисления аммиака на платиноидных сетках // Катализ в промышленности.. 2008. № 2. С. 31—46.
5. Кутателадзе С.С., Боришанский В.М. Справочник по теплопередаче. Л.—М.: Госэнергоиздат, 1959.
6. Ванчурин В.И., Бесков В.С., Бруштейн Е.А. и др. Неплатиновый катализатор сотовой структуры для окисления аммиака // Химическая промышленность. 1997. № 10. С. 694—697.
7. Аналитический контроль производства в азотной промышленности. Вып.8. Контроль производства в цехе слабой азотной кислоты. М.: Госхимиздат. 1958.
8. Ванчурин В.И., Беспалов А.В., Бесков В.С. // Химическая промышленность. 2001. № 8. С. 20—24.

Книги издательства «Калвис»



ПРОМЫШЛЕННЫЙ КАТАЛИЗ В ЛЕКЦИЯХ

Под общей редакцией докт. техн. наук, проф. А.С. Носкова.

Сборники «Промышленный катализ в лекциях» – это серия материалов по основам промышленного катализа и его применению в отраслях химии. Материал лекций предназначен для инженерно-технических работников, занятых в производстве катализаторов и их носителей либо в производстве химических продуктов с использованием каталитических технологий, а также для преподавателей и студентов химических и химико-технологических факультетов, специализирующихся в области катализа.

В настоящее время можно приобрести выпуски № 4, 6–8. Всегда можно приобрести электронную версию сборника (№ 1–8)

По вопросам приобретения обращаться: ЗАО «Калвис»: тел.: (495) 955-01-97, e-mail: podpiska@kalvis.ru
«БИБКОМ» (Центральный коллектор библиотек): 115193, ул. Петра Романова, д.12. Тел.: (495) 995-95-77, e-mail: ckbib@ckbib.ru