

Н.Ю. МАСАЛІТИНА, А.С. САВЕНКОВ, О.М. БЛИЗНЮК, О.М. ОГУРЦОВ, М.Ф. КЛЕЩЕВ

РОЗРОБКА НОВИХ ФОРМ КАТАЛІТИЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ В РЕАКТОРАХ ОКИСНЕННЯ АМОНІАКУ З НЕРУХОМОМ ЗЕРНИСТИМ ШАРОМ

Секціонування співвісними циліндрами з проникними стінками та радіальними перегородками дозволяє значно зменшити ступінь нерівномірності газорозподілу по перетину нерухомого зернистого шару в контактних апаратах двоступеневого окиснення аміаку у виробництві азотної кислоти. Дослідження впливу геометричних характеристик зерна каталізатора на технологічні параметри процесу окиснення амоніаку для різних форм зерна каталізатора показали, що завантаження другого ступеня реактора оксидним каталізатором з оптимальними розмірами зерна дозволить на 30% зменшити необхідну кількість каталізатора при заданій продуктивності реактора. Розроблені рекомендації щодо вибору оптимальних розмірів зерен різної форми для розроблених мультиоксидних каталізаторів Co-Fe-Ce-O, Co-Zr-Cr-Li-O і Fe-Zr-Mn-Bi-O та застосування секціонування для покращення рівномірності газорозподілу по перетину нерухомого зернистого шару каталізатору можуть бути використані для розробки нових і оптимізації роботи існуючих реакторів для двоступеневого окиснення аміаку і прогнозування їх роботи на основі встановлення взаємозв'язку фізико-хімічних характеристик, кінетичних параметрів і дифузійних ускладнень процесу в нерухомому шарі каталізатора. Застосування нових форм каталітичних елементів у реакторах з двоступеневим каталізатором дозволить оптимізувати процес окиснення NH_3 у виробництві нітратної кислоти за рахунок зменшення завантаження металів платинової групи, зменшення кількості шкідливих викидів, зокрема потужного парникового газу N_2O за рахунок збільшення виходу NO як цільового продукту та зниження енергоємності виробництва в цілому.

Ключові слова: окиснення амоніаку, контактний апарат, нерухомий зернистий шар, нітрогену(II) оксид, мультиоксидні каталізатори, каталітична активність, зерно каталізатору, парниковий газ N_2O .

Н.Ю. МАСАЛИТИНА, А.С. САВЕНКОВ, О.Н. БЛИЗНЮК, О.Н. ОГУРЦОВ, Н.Ф. КЛЕЩЕВ

РАЗРАБОТКА НОВЫХ ФОРМ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В РЕАКТОРАХ ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА С НЕПОДВИЖНЫМ ЗЕРНИСТЫМ СЛОЕМ

Секционирование соосными цилиндрами с проницаемыми стенками и радиальными перегородками позволяет значительно уменьшить степень неравномерности газораспределения по сечению неподвижного зернистого слоя в контактных аппаратах двухступенчатого высокотемпературного окисления аммиака в производстве азотной кислоты. Исследования влияния геометрических характеристик зерна катализатора на технологические параметры процесса окисления аммиака для разных форм зерна катализатора показали, что загрузка второй ступени реактора оксидным катализатором с оптимальными размерами зерна позволит на 30% уменьшить необходимое количество катализатора при заданной производительности реактора. Разработанные рекомендации по выбору оптимальных размеров зерен разной формы для разработанных мультиоксидных катализаторов Co-Fe-Ce-O, Co-Zr-Cr-Li-O и Fe-Zr-Mn-Bi-O и по использованию секционирования для улучшения равномерности газораспределения по сечению неподвижного зернистого слоя катализатора могут быть использованы для разработки новых и оптимизации работы существующих реакторов для двухступенчатого окисления аммиака и прогнозирования их работы на основе установления взаимосвязи физико-химических характеристик, кинетических параметров и диффузионных осложнений процесса в неподвижном слое катализатора. Использование новых форм каталитических элементов в реакторах с двухступенчатым катализатором позволит оптимизировать процесс окисления NH_3 в производстве азотной кислоты за счёт уменьшения загрузки металлов платиновой группы, уменьшения количества вредных выбросов, в частности мощного парникового газа N_2O , за счёт повышения выхода NO как целевого продукта и уменьшения энергоёмкости производства в целом.

Ключевые слова: окисление аммиака, контактний апарат, неподвижный зернистый слой, оксид азота(II), мультиоксидные катализаторы, каталитическая активность, зерно катализатора, парниковый газ N_2O .

N.YU. MASALITINA, A.S. SAVENKOV, O.N. BLIZNJUK, A.N. OGURTSOV, N.F. KLESHHEV DEVELOPMENT OF NEW FORMS OF CATALYTIC ELEMENTS IN AMMONIA OXIDATION REACTORS WITH A FIXED GRANULAR BED

Partitioning coaxial cylinders with permeable walls and with radial partitions can significantly reduce the degree of irregularity of the gas distribution over the cross section of the fixed granular layer in the contact apparatus of two-stage ammonia oxidation in the production of nitric acid. Studies of the influence of the geometric characteristics of the catalyst grain on the technological parameters of the ammonia oxidation process for different forms of catalyst grain showed that loading the second stage of the reactor with an oxide catalyst with optimal grain sizes would reduce the required amount of catalyst by 30% for the estimated reactor capacity. Developed recommendations on the choice of optimal grain sizes of different shapes for the developed multioxide catalysts Co-Fe-Ce-O, Co-Zr-Cr-Li-O and Fe-Zr-Mn-Bi-O and the use of sectioning to improvement of gas distribution uniformity over the cross-section of a fixed catalyst bed can be used for developing new and optimizing the operation of existing reactors for two-stage ammonia oxidation and predicting their operation based on establishing the relationship of physicochemical characteristics, kinetic parameters and diffusion complications of the process in a fixed catalyst bed. The use of new forms of catalytic elements in reactors with a two-stage catalyst will optimize the NH_3 oxidation in the production of nitric acid by reducing the load of platinum group metals, reducing the amount of harmful emissions, in particular the powerful greenhouse gas N_2O , by increasing the yield of NO as a target product and reducing energy intensity production in general.

Keywords: ammonia oxidation, contact apparatus, fixed granular bed, nitrogen(II) oxide, multioxide catalyst, catalytic activity, catalyst grain, greenhouse gas N_2O .

Вступ. Якість і асортимент каталізаторів значною мірою визначають рівень матеріальних, енергетичних і капітальних витрат, екологію виробництва, принципів новизни і конкурентоспроможність технології. У зв'язку із встановленням деструктивного впливу закису азоту на озоновий шар атмосфери про-

блема викидів N_2O в атмосферу у виробництвах HNO_3 (~ 400 тис. т/рік) набула особливу актуальність (потенціал глобального потепління – $\text{GWP}(\text{N}_2\text{O}) = 310$, тобто по парниковому ефекту 1 т N_2O дорівнює 310 т CO_2). Також актуальною проблемою для України, що не має природних запасів металів платинової групи, є

розробка із дешевої та доступної сировини селективних термостійких оксидних каталізаторів окиснення амоніаку до NO із мінімальним утворенням N_2O як побічного продукту [1–7].

Постановка проблеми у загальному вигляді та її зв'язок із важливими науковими чи практичними завданнями. Попередні дослідження дозволили розробити три- і чотирикомпонентні церій та цирконійові оксидні системи з модифікуючими добавками як каталізатори окиснення аміаку до нітрогену(II) оксиду з мінімальним утворенням N_2O як побічного продукту. Модифікованим цитратним золь-гель методом синтезу отримано термостійкі і високо-селективні каталізатори складу Co-Fe-Ce-O, Co-Zr-Cr-Li-O та Fe-Zr-Mn-Bi-O, вивчено динаміку зміни фазового складу та структури в процесі експлуатації. Встановлено зв'язок між складом, структурою та морфологією поверхні і функціональними властивостями каталізаторів. Ресурсні дослідження показали високу стабільність розробленої композиції; при роботі на дослідно-промисловій установці протягом трьох місяців істотних змін хімічного та фазового складу не спостерігалось. Доведено, що використання запропонованого золь-гель методу синтезу каталізаторів із контрольованими властивостями (заданий розмір кристалітів та однорідний розподіл за розмірами) дозволяє отримати більш активні та більш селективні каталізатори, тим самим, оптимізувати процес окиснення NH_3 у виробництві нітратної кислоти за рахунок зменшення завантаження металів платинової групи, зменшення кількості шкідливих викидів, зокрема потужного парникового газу N_2O за рахунок збільшення виходу NO як цільового продукту та зниження енергоємності виробництва в цілому [4–7].

Проте на ефективність промислового гетерогенного каталітичного процесу в значній мірі впливає також гідродинамічний фактор – профілі швидкостей або тисків в потоці перед шаром каталізатора, що визначають ступінь відхилення реального режиму течії від режиму ідеального витиснення. Особливо, якщо здійснення хімічного перетворення сильно пов'язано з подоланням дифузійного гальмування, що відбувається в процесі конверсії NH_3 . Крім того, суттєве значення має спосіб взаємодії потоку в об'ємі каталізатора, що виявляється в особливостях масо- та теплообміну, гідродинамічних характеристик обтікання елементів шару каталізатору газовим потоком. Форма та конструкція контактних апаратів в значній мірі визначають вихід NO як цільового продукту, вихід N_2O як побічного продукту при високотемпературному окисненні амоніаку, який є потужним парниковим газом, величину основних витратних коефіцієнтів, капітальних вкладень, продуктивність, вкладення та втрати металів платинової групи [8,9].

Формулювання проблеми та її технічне рішення. Кількість оксидного каталізатора, гідравлічний опір його шару є одними з основних показників ефективності роботи контактного апарату. Форма та розмір зерна каталізатора, спосіб організації з них структури нерухомого шару в значній мірі впливають на загальний ступінь конверсії амоніаку NH_3 , ступінь

перетворення до NO та N_2O , умови теплообміну та масообміну між потоком та зерном каталізатора, гідродинамічні характеристики обтікання зерна потоком амоніачно-повітряної суміші. Якщо оксидний каталізатор завантажуються в промисловий контактний апарат окиснення амоніаку NH_3 навалом, то течія амоніачно-повітряної суміші у нерухомому шарі зернистого каталізатору характеризується значною неоднорідністю швидкостей в перетині шару [10–12].

Картина обтікання газом твердої частинки в шарі каталізатора має складну структуру. Причини неоднорідності течії, нерівномірності розподілу швидкостей по перетину реактора з фільтраційним рухом газу через зернистий шар каталізатору різні: спосіб засипання шару, деформація зернистого матеріалу або його поверхні внаслідок дії сил тиску, ваги та тертя зі стінками реактору, гідродинамічні явища в шарі каталізатору. Газодинамічні неоднорідності в шарі призводять до коливання активності оксидного каталізатора по перетину шару та, як наслідок, наявність "гарячих плям" на сітці з металів платинової групи, перегріву оксидного каталізатора та зниженню ступеню перетворення до цільового продукту NO та зростання виходу побічних продуктів окиснення амоніаку. Наявність у невпорядкованому нерухомому зернистому шарі (НЗШ) різних температурних зон обумовлює різний опір газовому потоку, щільність та в'язкість якого змінюється від температури, порушує однорідність потоку, та внаслідок цього знижує ефективність роботи каталізаторного шару. Для усунення вказаних недоліків в процесі отримання нітроген оксидів окиснення амоніаку необхідне удосконалення технологій каталізаторів та їх геометричних форм, дослідження характеру газорозподілу в невпорядкованому зернистому шарі оксидного каталізатора, розробка та застосування блочних каталізаторів.

Оскільки високотемпературний каталітичний процес окиснення NH_3 перебігає в області зовнішньої дифузії та включає ряд послідовних та паралельних стадій, для здійснення його на гранульованих каталізаторах велике значення має розмір та форма гранул. Форма та розміри каталізатора є одним із головних параметрів, що визначає ефективність роботи реактору, оскільки впливають на ступінь використання каталізатору, та як наслідок, на активність та селективність процесу, швидкість тепловиділення, інтенсивність радіального тепло- та масопереносу в нерухомому шарі та гідравлічний опір реактору. Також форма та розміри зерна каталізатора визначає структуру шару та, відповідно, рівномірність розподілу потоку, що для процесів з високою параметричною чутливістю є вирішальним фактором в забезпеченні безпечної експлуатації реактору [10].

Оптимізація їх розміру та форми дозволяє запобігти накопиченню цільового продукту в зерні та зниженню селективності процесу каталітичного окиснення амоніаку. Одночасно з цим при роботі каталізаторів в фільтрувальному шарі виникає протиріччя між підвищенням інтенсивності його роботи та одночасним зростанням гідравлічного опору. Проведені дослідження процесу окиснення NH_3 на розроблених

катализаторах Co-Fe-Ce-O, Zr-Fe-Mn-Bi-O и Zr-Co-Cr-Li-O із каталітичним елементом різної форми та розмірів показали значне підвищення селективності по NO із зменшенням діаметра зерна при одночасному зростанні гідравлічного опору шару.

Нами був проведений порівняльний розрахунок зерен катализаторів різної геометричної форми та розмірів, що застосовуються в процесі окиснення амоніаку. Визначено їх вплив на величину питомої зовнішньої поверхні зерна в НЗШ та його гідравлічного опору. Зв'язок питомої зовнішньої поверхні зерен в шарі з їх геометричною формою та розмірами визначалися по методиці, що наведена в роботі [10]. Гідравлічний опір нерухомого зернистого шару визначали за рівнянням

$$\Delta P = \lambda \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{(1-\varepsilon) H}{\Phi \varepsilon^3} \frac{\rho w_0^2}{d^2},$$

де λ – загальний коефіцієнт тертя; H – висота шару катализатора, м; Φ – фактор форми; d – середній еквівалентний діаметр частинки в шарі, м; ρ – щільність газового потоку, кг/м³; w_0 – фіктивна лінійна швидкість газового потоку, м/с, w – дійсна швидкість газового потоку в каналах шару $w = w_0/\varepsilon$; ε – порозність шару, доля вільного об'єму в зернистому шарі [10].

Коефіцієнт тертя λ для зерен різної геометричної форми є функцією критерія Рейнольдса. Порозність шару катализатора ε при переході від шару таблеток до шару із кілець, трубок та прутків визначали за рівнянням

$$\varepsilon = \varepsilon_m (1 + r^2 \cdot (1 - \varepsilon_m) / \varepsilon_m),$$

де ε_m – порозність шару із таблеток; r – радіус порожнин, м.

При розрахунках припускали, що питома активність та внутрішня порувата структура катализаторів однакові для зерен різної форми. Було досліджено зерна у вигляді таблеток, прутків, трубок (пустотілих прутків), що завантажувались в шар навалом. Результати розрахунків показали зниження гідравлічного опору шару катализатора при переході від зерна із співвідношенням зовнішнього діаметра до внутрішнього діаметру 4:1,5 мм до зерна із співвідношенням 5:2, 6:2, 7:2 та 10:4. Встановлено, що найбільш сильно гідравлічний опір та питома зовнішня поверхня шару катализатора зменшувалась при збільшенні довжини трубки від 5 до 25 мм. Подальше подовження зерна катализатора мало відбивається на зміні гідравлічного опору та питомій зовнішній поверхні шару катализатора. Встановлено, що шар таблеток катализатора розміром 5×5 мм демонструє більш низький гідравлічний опір, порівняно із шаром трубок розміром 5:2, 4:1,5, а шар зерна катализатора в формі прутків діаметром 5 мм демонструє більш низький гідравлічний опір менше, порівняно із шаром трубок розміром 6:2, 5:2, 4:1,5. Питома зовнішня поверхня шару катализатора зменшувалась в зворотній послідовності. На рис. 1, а представлена залежність зміни гідравлічного опору шару катализатора від його висоти для катализаторів різної геометричної форми.

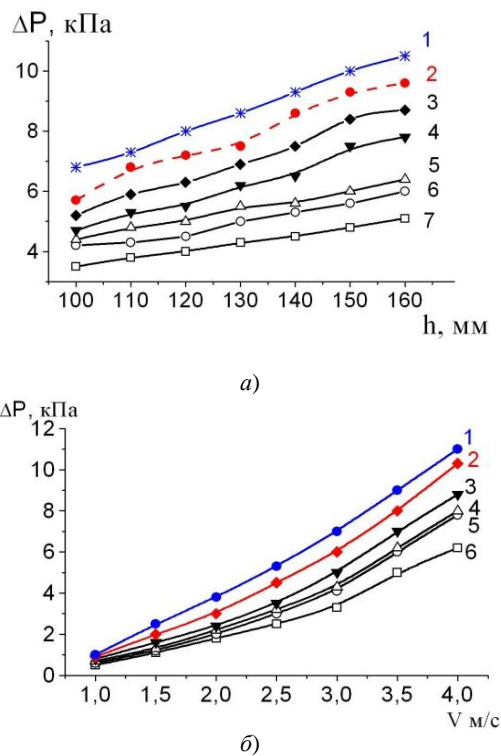


Рисунок 1 – Залежність гідравлічного опору шару катализатора для зерна різної форми та розмірів:

- а) від висоти шару (h), $w = 3$ м/с: 1 – 5:0:20; 2 – 10:4:20; 3 – 7:2,5:20; 4 – 6:2:20; 5 – 5:2:20; 6 – 4:1,5:20; 7 – 5:0:5;
 б) від лінійної швидкості: 1 – 5:0:20; 2 – 10:4:20; 3 – 7:2,5:20; 4 – 6:2:20; 5 – 5:2:20; 6 – 4:1,5:20; 7 – 5:0:5

За умови сталої лінійної швидкості амоніачно-повітряної суміші зміна опору одиниці висоти шару компенсується зменшенням загальної висоти шару та пропорційна зростанню питомої зовнішньої поверхні. При використанні трубок 4:1,5 (при висоті шару 100 мм) замість прутків при висоті шару, що забезпечує таку ж зовнішню поверхню та дорівнює 180 мм, гідравлічний опір спадає від 7,16 кПа до 6,66 кПа.

Аналогічно, результати порівняння питомої зовнішньої поверхні шару прутків з шаром трубок з розмірами 6:2:20 свідчать, що питома зовнішня поверхня шару трубок в 1,22 рази більше. Тобто, замість висоти шару 120 мм можна застосовувати шар висотою 100 мм і навіть менше, що дозволить зменшити гідравлічний опір з 4,8 до 4,3 кПа. За результатами проведеного розрахунку гідравлічного опору шару таблеток 5×5 мм, прутків та трубок встановлено, що для каталітичних процесів, що перебігають у зовнішньо дифузійній області при заданій продуктивності замість таблеток та екструдованих прутків доцільно використовувати трубки, що дозволяє зменшити гідравлічний опір та висоту шару.

Залежність гідравлічного опору шару від лінійної швидкості, що наведена на рис. 2, свідчить про досить різке зростання гідравлічного опору шару при зростанні лінійної швидкості до 3 м/с та вище. На основі проведених досліджень встановлено, що доцільно застосовувати трубки 6:2:20, для яких спостерігається оптимальне співвідношення питомої зовнішньої поверхні та гідравлічного опору шару.

Розрахунок та вибір секційного пристрою для завантаження оксидного каталізатора. Характер газорозподілу в апаратах з нерухомим зернистим шаром має суттєве значення для процесів, ефективність яких визначається в тому числі і часом контакту реагентів з елементами нерухомого зернистого шару оксидного каталізатору. Аналіз літературних даних та власних численних досліджень профіля швидкості потоку в нерухомому зернистому шарі промислового каталізатору показав, що розподіл амоніачно-повітряної суміші (АПС) по перетину шару нерівномірний [6, 8, 9, 11–14]. Епюра швидкості представляє собою ломану лінію, тобто поблизу стінки апарату спостерігається збільшення швидкості газу та її зменшення по мірі приближення до центру шару [15–17]. Подальші дослідження проводились в спеціально розробленій модельній установці, в якій розподіл швидкості газу, що прокачується через нерухомий зернистий шар (НЗШ), по перетину шару визначали рухомим термоанемометричним датчиком з вольфрамовою ниткою довжиною 4 мм та товщиною 10 мкм. Термоанемометр працював в ізотермічному режимі, тому теплова інерція, яка приводить до погіршення частотної характеристики, дорівнювала нулю. Датчик реєстрував частоту до 70 Гц (в зернистому шарі частота пульсацій потоку була на порядок менше). Датчик встановлювали над шаром на висоті, що дорівнює 5 еквівалентним діаметрам зерна, та поступово переміщували за допомогою координатного пристрою. Вимір локальних миттєвих швидкостей проводився через 5 мм по 10 радіусам модельного апарата діаметром 200 мм. На відстанях 10 мм від стінок швидкість вимірювалась через кожний 1 мм.

Одним із можливих шляхів мінімізації неоднорідності газорозподілу по перетину нерухомого зернистого шару є його секціонування вертикальними перегородками та розміщення в НЗШ термостійких твердих тіл [15–20]. Експериментально встановлено, що при розміщенні в центрі зернистого шару циліндру, ступінь нерівномірності газорозподілу по перетину зернистого шару зменшується до 20–30% порівняно із 40% для завантаження без занурювання твердих тіл в шар каталізатора [6].

Поділ шару на більшу кількість секцій підвищує рівномірність газорозподілу, проте одночасно зменшиться також і корисний об'єм зернистого шару. Аналіз отриманих результатів показав, що великомасштабні пульсації в цілому в зернистому шарі зменшуються за рахунок роздрібнювання додатковими поверхнями, встановленими в апарат. Проте поблизу непроникних поверхонь спостерігається підвищення швидкості газу. Тому було запропоновано секціонувати зернистий шар поверхнями з перфорованими стінками.

Дослідження розподілу відносної швидкості АПС по перетину зернистого шару, що поділений на шість частин сітчастими концентричними перегородками показали, що спостерігається зменшення швидкості поблизу стінки апарата, крім того, немає характерних для непроникних перегородок максимумів швидкості біля їх поверхонь. Ступінь нерівномірності газорозподілу по перетину шару стала приблизно в 4 рази менше, порівняно із НЗШ без секціонування, що

можна пояснити тим, що окремі частинки проникають в комірки перфорації перегородок, біля поверхні яких не утворюється характерна для непроникних стінок впорядкована структура шару, та не спостерігається пов'язане із цим проскакування амоніачно-повітряної суміші. Підсмоктування газу в пристінну зону апарата значно менше, оскільки перегородки приймають радіальні потоки АПС, змінюють їх напрямки на вертикальні та за рахунок проникності поверхні розсіюють ці потоки по перетину шару, значно зменшують великомасштабні неоднорідності, що виникають по апарату з нерухомим зернистим шаром. Проведені нами експериментальні дослідження впливу секціонування шару розробленого оксидного каталізатора шляхом установки в ньому шести концентричних перегородок на однаковій відстані одна від одної показали зниження нерівномірності газорозподілу по перетину шару на 20%, а секціонування апарату вертикальними перегородками з перфорованими стінками – на 11%. Застосовували розроблені високоселективні каталізатори Co-Fe-Ce-O, Co-Zr-Cr-Li-O та Fe-Zr-Mn-Bi-O, які показали найвищий ступінь окиснення до NO, у вигляді трубок 6:2:20, для яких спостерігається оптимальне співвідношення питомої зовнішньої поверхні та гідравлічного опору шару. Встановлено, що оптимальним є розміщення по шару каталізатора стільникової ґратки у вигляді сегментів, що заповнені оксидним каталізатором із співвідношенням висоти стільникової ґратки та висоти каталізаторної корзини, що дорівнює 1:3. Згідно проведеним дослідженням найбільший ефект від секціонування може бути досягнутий при значеннях чисел Рейнольдса $Re, < 50$. Найбільш доцільною є форма перегородки для секціонування у вигляді співвісних циліндрів із стільникових ґраток, між якими встановлені радіальні перегородки під однаковими кутами один до одного.

Залежність просторової неоднорідності поля від швидкості потоку у вільному перетині реактора перед зернистим шаром визначали за рівнянням: $\Delta W = 2,9 + 1,33W$, де ΔW – середня за часом швидкість потоку, м/с; W – швидкість потоку у вільному перетині реактора, м/с.

В результаті випробування таких перегородок встановлено, що для зменшення просторової неоднорідності поля середньої за часом швидкості еквівалентний гідравлічний діаметр секції D_{ec} має дорівнювати приблизно $(50 \div 170) \cdot d_e$. Залежність просторової неоднорідності поля ψ від співвідношення D_{ec}/d_e представлена на рис. 3.

Залежність "сплеску" швидкості $W_{ст}$ поблизу стінки від величини співвідношення d_e/D_{ec} має вигляд

$$W_{ст} / W = -3,8(d_e / D_{ec}) + 1,94,$$

де D_{ec} – еквівалентний діаметр секції, м; $W_{ст}$ – швидкість поблизу стінки, м/с; W – швидкість потоку у вільному перетині реактора, м/с; d_e – еквівалентний діаметр зерна каталізатора, м.

В запропонованому пристрої для секціонування площа центральної секції F_u приблизно дорівнює площі круга. Якщо при двоступеневому окисненні амоніаку на II ступені застосовується розроблений

високоселективний каталізатор, гранули якого представляють собою циліндри з $d_{eq} = 8,61$ мм, можна знайти оптимальну величину D_{eq} саме для цього еквівалентного діаметру зерна каталізатора d_{eq} .

Як свідчать результати, що наведені на рис. 3, величина D_{eq} дорівнює $86 \cdot d_{eq}$ або 740 мм. За конструктивними міркуваннями, товщину стінки циліндрів прийняли рівною 8 мм, зовнішній діаметр першого циліндра пристрою для секціонування $D_1 = 740 + 2 \cdot 8 = 756$ мм. Розрахунок проведений для агрегату УКЛ-7.

Секції пристрою рівні: $F_{II} = F_I$, де F_I – секція, що утворена I та II циліндрами та двома сусідніми радіальними перегородками (прямокутними пластинами), що встановлені між циліндрами. Із умови рівності площ секцій пристрою визначили внутрішній діаметр

$$D_2 = \sqrt{D_{eq}^2 \cdot n + D_1^2};$$

Аналогічно визначили діаметри інших стаканів. Для визначення еквівалентного гідравлічного діаметра окремої гранули необхідно проведення спеціальних гідродинамічних досліджень для визначення поруватості ϵ та питомої поверхні шару $S_{пит}$. Еквівалентний діаметр d_e (діаметр шара, об'єм якого дорівнює об'єму зерна каталізатора у вигляді циліндра або трубки) визначали за наступними рівняннями, для циліндрів $d_{eq} = \sqrt[3]{1,125d_{ц}^2 \cdot l_{ц}}$; для трубок $d_{eq} = \sqrt[3]{1,125(d_{тз}^2 - d_{тв}^2) \cdot l_{т}}$, де $d_{тв}$ – внутрішній діаметр трубки, м, $d_{тз}$ – зовнішній діаметр трубки, м.

Для контактної апаратури УКЛ-7, діаметром 1,85 м, запропоновано пристрій для секціонування із одного циліндра діаметром 720 мм. Між циліндром та корпусом корзини треба встановити шість перегородок (прямокутних пластин). Площа центральної секції складає $0,41$ м², площа кожної із шести секцій $0,38$ м². Еквівалентний гідравлічний діаметр дорівнює $0,720$ м, а еквівалентний діаметр кожної секції складає $0,696$ м. Оскільки неплатиновий оксидний каталізатор завантажують в корзину за температури, що дорівнює температурі повітря в цеху, а працює за температури 1120 – 1170 К, то діаметри циліндрів будуть періодично збільшуватися та зменшуватися внаслідок температурних деформацій металу. Температурні деформації будуть передаватися шару каталізатора та сприяти руйнуванню окремих гранул. Для запобігання цього явища доцільно замінити циліндри на багатогранники, що складаються із окремих прямокутних пластин. В цьому випадку зазори між суміжними пластинами – гранями будуть компенсувати деформацію пластин. Радіальні перегородки слід також розташовувати с зазором по відношенню к граням багатогранників.

Висновки. На основі проведених досліджень запропоновано ефективний пристрій для секціонування у вигляді співвісних циліндрів з радіальними перегородками в контактній апаратурі, що працюють на двоступеневому каталізаторі окиснення амоніаку. Секціонування апаратури вертикальними перегородками з перфорованими стінками дозволяє значно зменшити ступінь нерівномірності газорозподілу по перетину нерухомого зернистого шару. Досліджено вплив гео-

метричних характеристик зерна каталізатора на технологічні параметри процесу окиснення амоніаку для різних форм зерна каталізатора. Показано, що завантаження другої ступені реактора оксидним каталізатором з оптимальними розмірами зерна дозволить на 30% зменшити необхідну кількість каталізатора при заданій продуктивності реактора. Запропоновано рекомендації по вибору оптимальних розмірів зерен різної форми для розроблених високоселективних каталізаторів Co-Fe-Ce-O, Co-Zr-Cr-Li-O та Fe-Zr-Mn-Bi-O в реакторах з нерухомим зернистим шаром каталізатора для розробки нових та оптимізації існуючих реакторів для двоступеневого окиснення амоніаку та прогнозування їх роботи на основі встановлення взаємозв'язку фізико-хімічних характеристик, кінетичних параметрів та дифузійних ускладнень процесу в нерухомому шарі каталізатора.

Список літератури

1. Pérez-Ramírez J., Kondratenko E.V. Mechanism of ammonia oxidation over oxides studied by temporal analysis of products. *Journal of Catalysis*. 2007. V. 250. P. 240–246.
2. Imbihl R., Scheibe A., Zeng Y. F., Gunther S., Kraehnert R., Kondratenko V.A., Baerns M., Offermans W.K., Jansenc A.P.J., van Santen R.A. Catalytic ammonia oxidation on platinum: mechanism and catalyst restructuring at high and low pressure. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007. V. 9. P. 3522–3540. DOI: 10.1039/b700866j.
3. Rafti M., Vicente J.L., Albesa A., Scheibe A., Imbihl R. Modeling ammonia oxidation over a Pt (533) surface. *Surface Science*. 2012. V. 606. P. 12–20.
4. Близнюк О.М., Савенков А.С., Яковичин В.О., Масалітіна Н.Ю., Огурцов О.М. Утворення N₂O в технології нітратної кислоти. *Хімічна промисловість України*. 2010. № 3(98). С. 3–7.
5. Близнюк О.М., Савенков А.С., Огурцов О.М. Особливості структури Co-Zr-Cr-Li-O каталізатору і його каталітичні властивості в реакції окиснення аміаку до нітроген (II) оксиду. *Вопросы химии и химической технологии*. 2011. №1. С. 115–118.
6. Близнюк О.Н., Савенков А.С., Спиваков А.В. Газораспределительное устройство для реактора окисления аммиака. *Интегрований технології та енергозбереження*. 2002. № 4. С. 96–100.
7. Savenkov A.S., Bliznyuk O.N., Kuznetsov P.V., Vyatkin Yu.L., Masalitina N.Yu. Modeling of ammonia oxidation on a platinum catalyst, taking into account the N₂O formation. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2015. V. 8. № 10. P. 1563–1569.
8. Ю.Ш. Матрос. *Аэродинамика химических реакторов с неподвижными слоями катализатора*. Новосибирск : Наука, 1985 –175 с.
9. Королев В.Н., Сыромятников Н.И. Уменьшение неоднородности газораспределения по сечению неподвижного зернистого слоя. *Журнал прикладной химии*. 1988. Т. 60. № 6. С. 1281–1285.
10. Платонов В.В., Бесков В.С. Оптимальная форма зерен каталізатора. *Теоретические основы химической технологии*. 1981. Т. 15, № 4. С. 540–546.
11. Marin G., West D.H., Li J., Narasimhan S. *Advances in chemical engineering. Catalysis and Kinetics - Molecular Level Considerations*, 2014. London: Elsevier. 241 p.
12. Ross J.R.H. *Heterogeneous Catalysis - Fundamentals and Applications*. Amsterdam: Elsevier, 2012. 222 p.
13. Pitsukha E. A., Teplitskii Yu.S., Borodulya V.A., Roslik A.R. Heat and mass transfer in dispersed and porous media on the transformation of the hydrodynamic state of a granular bed in the course of nonisothermal filtration. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. 2016. V. 89, № 1. P. 1–9.
14. Jop P., Forterre Y., Pouliquen O. Crucial role of sidewalls in granular surface flows: consequences for the rheology. *Journal of Fluid Mechanics*. 2005. V. 541. P. 167–192.
15. Kheiripour Langroud M., Sun J., Sundaresan S., Tardos G.I. Transmission of stresses in static and sheared granular beds: The influence of particle size, shearing rate, layer thickness and sensor size. *Powder Technology*. 2010. V. 203. P. 23–32.
16. *New and Future Developments in Catalysis – Catalysis by Nanoparticles* / ed. by S.L. Suib. Amsterdam: Elsevier, 2013. 498 p.

17. Duran J., Gennes P.G., Reisinger A. *Powders and Grains: An Introduction to the Physics of Granular Materials*. New York: Springer-Verlag, 2012. 214 p.
18. Adeyanju A.A., Manohar K. Theoretical and Experimental Investigation of Heat Transfer in Packed Beds. *Research Journal of Applied Sciences*. 2009. V. 4, № 5. P. 166–177.
19. Solodka A., Volgusheva N., Boshkova I., Titlov A., Rozhentsev A. Investigation of heat exchange in a blown dense layer of granular materials. *Eastern-european journal of enterprise technologies*. 2017. V. 5, № 8 (89). P. 58–64.
20. Yina S., Li J., Shi G., Xue F., Wang L. Experiment study on heat transfer characteristics of dusty gas flowing through a granular bed with buried tubes. *Applied Thermal Engineering*. 2019. V. 146. P. 396–404.
9. Korolev V.N., Syromjatnikov N.I. Umen'shenie neodnorodnosti gazoraspredeleniya po secheniju nepodvizhnogo zernistogo sloja [Reducing inhomogeneity of gas distribution over the cross section of a fixed granular layer]. *Zhurnal prikladnoj himii*. 1988. vol. 60, no 6, pp. 1281–1285.
10. Platonov V.V., Beskov V.S. Optimal'naya forma zeren katalizatora. Teoreticheskiye osnovy khimicheskoy tekhnologii [The optimal shape of the catalyst grains]. *Theoretical foundations of chemical technology*. 1981, vol. 15, no 4, pp. 540–546.
11. Marin G., West D.H., LI J., Narasimhan S. *Advances in chemical engineering. Catalysis and Kinetics - Molecular Level Considerations*, 2014. London, Elsevier. 241 p.
12. Ross J.R.H. *Heterogeneous Catalysis - Fundamentals and Applications*. Amsterdam, Elsevier, 2012. 222 p.
13. Heat and mass transfer in dispersed and porous media on the transformation of the hydrodynamic state of a granular bed in the course of nonisothermal filtration /E. A. Pitsukha, Yu. S. Teplitskii, V. A. Borodulya, A. R. Roslik. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. 2016, vol. 89, no 1, pp. 1–9.
14. Jop P., Forterre Y., Pouliquen O. Crucial role of sidewalls in granular surface flows: consequences for the rheology. *Journal of Fluid Mechanics*. 2005, vol. 541, pp. 167–192.
15. Kheiripour Langroud M., Sun J., Sundaresan S., Tardos G.I. Transmission of stresses in static and sheared granular beds: The influence of particle size, shearing rate, layer thickness and sensor size. *Powder Technology*. 2010, vol. 203, pp. 23–32.
16. *New and Future Developments in Catalysis – Catalysis by Nanoparticles*. Ed. by S.L. Suib. Amsterdam, Elsevier, 2013. 498 p.
17. Duran J., Gennes P.G., Reisinger A. *Powders, and Grains: An Introduction to the Physics of Granular Materials*. New York: Springer-Verlag, 2012. 214 p.
18. Adeyanju A.A., Manohar K. Theoretical and Experimental Investigation of Heat Transfer in Packed Beds. *Research Journal of Applied Sciences*. 2009, vol. 4, no. 5, pp. 166–177.
19. Solodka A., Volgusheva N., Boshkova I., Titlov A., Rozhentsev A. Investigation of heat exchange in a blown dense layer of granular materials. *Eastern-european journal of enterprise technologies*. 2017, vol. 5, no 8 (89), pp. 58–64.
20. Yina S., Li J., Shi G., Xue F., Wang L. Experiment study on heat transfer characteristics of dusty gas flowing through a granular bed with buried tubes. *Applied Thermal Engineering*. 2019, vol. 146, pp. 396–404.

References

1. Pérez-Ramírez J., Kondratenko E.V. Mechanism of ammonia oxidation over oxides studied by temporal analysis of products. *Journal of Catalysis*. 2007. vol. 250, pp. 240–246.
2. Imbihl R., Scheibe A., Zeng Y. F., Gunther S., Kraehnert R., Kondratenko V.A., Baerns M., Offermans W.K., Jansenc A.P.J., van Santen R.A. Catalytic ammonia oxidation on platinum: mechanism and catalyst restructuring at high and low pressure. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007, vol. 9, pp. 3522–3540. DOI: 10.1039/b700866j.
3. Rafti M., Vicente J.L., Albesa A., Scheibe A., Imbihl R. Modeling ammonia oxidation over a Pt (533) surface. *Surface Science*. 2012, vol. 606, pp. 12–20.
4. Bliznjuk O.M., Savenkov A.S., Jakovishin V.O., Masalitina N.Ju., Ogurtsov O.M. Utvorennja N₂O v tekhnologii nitratnoi kisloti [Formation of N₂O in the nitric acid technology]. *Himichna promislovist' Ukraini*. 2010, no 3(98), pp. 3–7. (in Ukrainian).
5. Bliznjuk O.M., Savenkov A.S., Ogurtsov O.M. Osoblyvosti struktury Co-Zr-Cr-Li-O katalizatoru i jogo katalitychni vlastyivosti v reakcii' oksyennnja amiaaku do nitrogen (II) oksydu [Features of the structure of the Co-Zr-Cr-Li-O catalyst and its catalytic properties in the oxidation reaction of ammonia to nitrogen (II) oxide]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii (Issues of Chemistry and Chemical Technology)*. 2011, no.1. pp. 115–118. (in Ukrainian).
6. Bliznjuk O.N., Savenkov A.S., Spivakov A.V. Gazoraspredelitel'noe ustrojstvo dlja reaktora okislenija ammiaka [Gas distribution device for ammonia oxidation reactor]. *Integrovani tekhnologii' ta energoberezhennja*. 2002, no 4, pp. 96–100. (in Russian).
7. Savenkov A.S., Bliznyuk O.N., Kuznetsov P.V., Vyatkin Yu.L., Masalitina N.Yu. Modeling of ammonia oxidation on a platinoid catalyst, taking into account the N₂O formation. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2015, vol. 88, no. 10, pp. 1563–1569.
8. Matros Ju.Sh. *Aerodinamika himicheskikh reaktorov s nepodvizhny-mi slojami katalizatora* [Aerodynamics of fixed bed chemical reactors]. Novosibirsk, Nauka, 1985, 175 p.

Надійшла (received) 2.02.2019.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Масалітіна Наталія Юрїївна (Masalitina Nataliia Jurii'vna, Масалитина Наталья Юрьевна) – кандидат технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри біотехнології, біофізики та аналітичної хімії, Харків; тел.: (057) 707–62–85, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7347-2584>, e-mail: onbliznjuk@ukr.net.

Савенков Анатолій Сергійович (Savenkov Anatolij Sergijovych, Савенков Анатолий Сергеевич) доктор технічних наук, професор; Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут» професор кафедри хімічної технології неорганічних речовин, каталізу та екології, Харків, телефон: (057) 7076446, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4164-1077>, e-mail: savenkov@kpi.kharkov.ua.

Близнюк Ольга Миколаївна (Bliznjuk Olga Mykolai'vna, Близнюк Ольга Николаевна) – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», професор кафедри фізичної хімії, Харків; тел.: (057) 707–62–85, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-2595-8421>, e-mail: onbliznjuk@ukr.net.

Огурцов Олександр Миколайович (Ogurtsov Olexandr Oguzov Aleksandr Nikolaevich) – доктор фізико-математичних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», завідувач кафедри біотехнології, біофізики та аналітичної хімії, Харків; тел.: (057) 707–66-05, ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-4688-6428>, e-mail: onbliznjuk@ukr.net.

Клещев Микола Федосович (Kleshchev Mikola Fedosovych, Клещев Николай Федосович) – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», професор кафедри біотехнології, біофізики та аналітичної хімії, Харків; тел.: (057) 7076375, <https://orcid.org/0000-0003-1454-1038>, e-mail: onbliznjuk@ukr.net.