

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИИ ДВУОКСИДА АЗОТА И АММИАКА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

Ключевые слова: диоксид азота, аммиак, нитрат аммония, кинетическая модель.

Проведено экспериментальное изучение реакции диоксида азота и аммиака. Получена кинетическая модель гомогенного взаимодействия диоксида азота и аммиака. Математическую модель кинетики реакции диоксида азота и аммиака можно использовать в расчете реакторов для аммиачной очистки нитрозных газов.

Keywords: nitrogen dioxide, ammonia, ammonium nitrate, the kinetic model.

An experimental study of the reaction of nitrogen dioxide and ammonia. A kinetic model of a homogeneous interaction of nitrogen dioxide and ammonia. A mathematical model of the kinetics of the reaction of nitrogen dioxide and ammonia can be used in the calculation of reactors for ammonia cleaning nitrous gases.

Экспериментальное изучение реакции было проведено в два этапа: в движущемся потоке газа с постоянным источником реагентов (проточный реактор) и методом «остановленной струи».

Экспериментальные изучения реакции в проточном реакторе

Исследование проводилось на лабораторной установке, схема которой представлена на рис.1.

Установка состоит из реактора 1 проточного типа, представляющего собой стеклянную трубку длиной 5 метров с пробоотборниками по всей длине, устройства для дозирования двуокиси азота в реактор 2, устройства для дозирования аммиака в реактор 3, расходомерного устройства 4, анализатора концентраций компонентов смеси 5, воздухоудовки 6. Воздухоудовкой 6 воздух предварительно смешанный с поступающими из блока дозирования 2 диоксидом азота, поступает в смеситель реактора 1 через расходомерное устройство 4. Сюда же через расходомерное устройство 4 подается из блока дозирования 3 аммиак. Отбор проб газа проводится по длине реактора 1.

В работе в качестве анализатора концентраций реагентов был использован спектрофотометр СФ-26, работающий в диапазоне длин волн 200 - 1500 мкм.

Концентрация продукта реакции - аэрозоля нитрата аммония определялась весовым методом по известной методике [1] с использованием фильтров АФА ВП-20.

Для отделения аммиака и нитрата аммония от основного газового потока при анализе делалось следующее:

1. Газовая проба пропусклась через концентрированную фосфорную кислоту, где полностью поглощался аммиак и частично аэрозоль нитрата аммония.

2. Газовая проба очищалась от аэрозоля нитрата аммония фильтрами АФА ВП-20.

Анализируемый газ поступал в кювету спектрофотометра, где измерялась его оптическая плотность, которая пересчитывалась в концентрацию диоксидов азота. Предполагаемые продукты реакции взаимодействия окислов азота: нитрит аммония, NH_4NO_2 , нитрат аммония

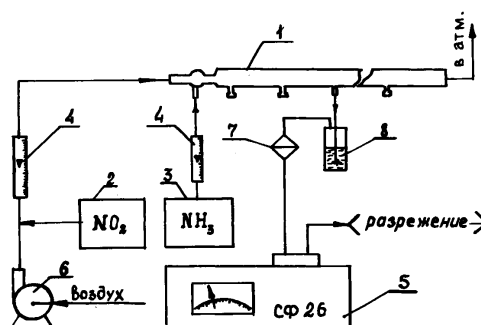


Рис. 1 - Схема лабораторной установки для изучения реакции двуокиси азота и аммиака

NH_4NO_3 , азот и вода. Аэрозоль продукта реакции, осаждавшийся на стенках реактора, исследовался на дериватографе и был идентифицирован как нитрат аммония. Нитрит аммония обнаружен не был.

Авторами [2] для исследуемой области температур (от 20 до 165 °С) предложено уравнение:

$$2\text{NO}_2 + 2\text{NH}_3 = 2\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} \quad (1)$$

Проверка уравнения проводилась по материальному балансу. По известной методике [1] определялась концентрация аэрозоля нитрата аммония (весовым методом). Убыль концентрации диоксида азота фиксировалась на спектрофотометре СФ-26.

Данные таблицы 1. подтверждают предположение о составе продуктов реакции.

Таблица 1

| Убыль NO_2 , мг/л | Эксперимент NH_4NO_3 , мг/л | По уравн.(1) NH_4NO_3 , мг/л | Отклонение, % |
|----------------------------|---|--|---------------|
| 0,71875 | 0,644 | 0,625 | 2,95 |

Примечание: В таблице 1 приведены средние значения.

Результаты эксперимента в проточном реакторе представлены на рис.2.

Изучение кинетических закономерностей процесса взаимодействия аммиака и двуокиси азота

на установке рис.1 не представляется возможным, так как реакция проходит примерно за 1 секунду.

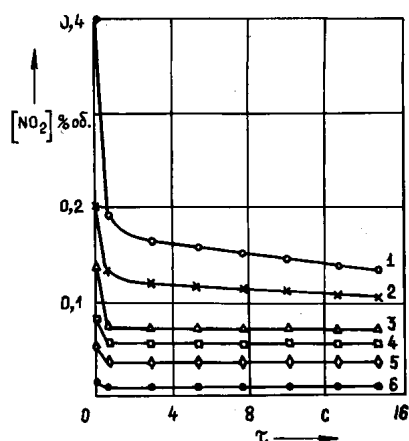


Рис. 2 -Зависимость концентрации диоксида азота от времени в проточном реакторе. Кривые 1-6 различаются начальной концентрацией NO_2

Метод «остановленной струи»

Из экспериментальных исследований понятно, что скорость химической реакции высока. Поэтому были использованы методы изучения быстрых реакций. Анализ этих методов показал, что наиболее приемлемым является метод остановленной струи [3,4].

Установлено в ходе эксперимента, что двуокись азота и аммиак прозрачны для светового потока длиной волны 850 мм, а образующийся аэрозоль нитрата аммония на указанной длине волны не прозрачен.

По изменению оптической плотности в единицу времени можно определить скорость химической реакции, которая проводилась в специально изготовленной спектрофотометрической кювете. Изменение оптической плотности определялось модифицированным спектрофотометром СФ-26 в комплекте с осциллографом С7-8. Установлено, что скорость смешения компонентов на два порядка выше, эффекты смешения обнаруживаются в микросекундном диапазоне. Кривая (рис.4) показывает скорость реакции аммиака и двуокиси азота.

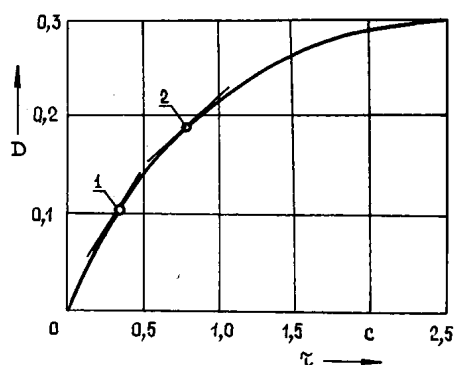


Рис. 3 -Изменение оптической плотности реагирующей смеси в кювете спектрофотометра

3. Построение кинетической модели гомогенного взаимодействия диоксида азота и аммиака

Как показывает эксперимент (рис.2), в результате реакции диоксида азота и аммиака (1) реагирующая смеси газов переходит в квазиравновесное состояние, т.е. исследуемая реакция обратима. В эксперименте концентрация аммиака, взятого во всех случаях в избытке, не могла влиять на скорость реакции (1).

Концентрация азота была также избыточная, поскольку реакция проходила в воздухе.

Независимость скорости процесса от концентрации паров воды установлена в [2]. Таким образом, в соответствии с [5] уравнение скорости реакции можно записать в виде обратной реакции,

$$V = -\frac{d[NO_2]}{d\tau} = K_1[NO_2]^{n_1} - K_2[NH_4NO_3]^{n_2} \quad (2)$$

где $[NO_2]$ и $[NH_4NO_3]$ - концентрации соответствующего продукта, K_1 и K_2 - константы прямой и обратной реакции, n_1 и n_2 - порядки прямой и обратной реакции, τ - время.

С учетом стехиометрии реакции (1) можно получить

$$[NH_4NO_3] = \beta([NO_2]_0 - [NO_2]) \quad (3)$$

где β - стехиометрический коэффициент, $[NO_2]_0$ - начальная концентрация окислов азота.

Перепишем (2) в виде, удобном для использования экспериментальных данных:

$$V = K_1[NO_2]^{n_1} - K_2\beta^{n_2}([NO_2]_0 - [NO_2])^{n_2} \quad (4)$$

Для решения нелинейной задачи поиска величин K_1 , K_2 , n_1 и n_2 используем неформальный подход, эффективность которого для ряда аналогичных задач показана в [5-10]. Разделение данных эксперимента (гомогенного взаимодействия диоксида азота и аммиака) на блоки: равновесный (рис.3 $([NO_2]_0, [NO_2]_p)$ - начальная и равновесная концентрации и кинетический (зависимость $[NO_2] = f(\tau)$ (рис.4) частично линеаризует задачу. При $\tau \rightarrow \infty V = 0$ из (4) следует

$$K_1[NO_2]^{n_1} - K_2\beta^{n_2}([NO_2]_0 - [NO_2]_p)^{n_2} = 0$$

или после логарифмирования и введения новых обозначений:

$$ax + b = y \quad (5)$$

где

$$a = \frac{n_1}{n_2} \cdot b = \frac{1}{n_2} \ln \frac{K_1}{K_2} - \ln \beta \cdot y = \ln([NO_2]_0 - [NO_2]_p)$$

$$x = \ln[NO_2]_p$$

$$y = \ln([NO_2]_0 - [NO_2]_p) \quad (6)$$

величины a и b (5) в рамках этой задачи являются инвариантами кинетики, то есть не зависят от разворачивания процесса во времени. Если уравнение (5) адекватно описывает экспериментальные данные равновесного блока, тем самым подтверждается существование этих инвариантов в исследуемой реакции.

Из полученных обработкой экспериментальных данных 12 пар (x_i, y_i) по методу наименьших квадратов восстановлены значения $a = 2,2334$, $b = 3,07642$. Уравнение (5) с этими коэффициентами дает отличие расчетных данных от экспериментальных не более 0,007% об., при изменении $[NO_2]_0$ от 0,05 до 0,3% об.

Следует отметить, что попытка определить из блока равновесных данных еще какие-либо характеристики модели (4) не приводят к успеху. Видимо, константы a и b исчерпывают список инвариантов кинетики реакции.

С помощью найденных инвариантов сократим количество неизвестных параметров (4), представив это уравнение в виде

$$V = k_2 \beta^{n_2} \left\{ ([NO_2]^a \exp(b))^{n_2} - ([NO_2]_0 - [NO_2])^{n_2} \right\} \quad (7)$$

где неизвестными являются k_2 и n_2 . Для их определения были использованы данные кинетического блока рис.4.

Заметим, что k_2 входит в (7) линейно, что позволяет отдельно рассчитать значения n_2 . Записав (7) для двух точек, скорость V_2 которых найдена графическим дифференцированием данных кинетического блока (рис.4) с пересчетом их в концентрации $[NO_2]$, исключим множитель $k_2 \beta^{n_2}$

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{(\exp(b)[NO_2]_1^a)^{n_2} - ([NO_2]_0 - [NO_2]_1)^{n_2}}{(\exp(b)[NO_2]_2^a)^{n_2} - ([NO_2]_0 - [NO_2]_2)^{n_2}} \quad (8)$$

При решении нелинейного уравнения (6) искомым порядок сначала был графически локализован в области $[0,8, 1,2]$, а затем методом ложного положения [8] найдено его значение $n_2 = 0,95$. Отсюда с учетом величины a по (6) определен порядок $n_1 = 2,122$.

Как видно, получены порядки прямой и обратной реакции не значительно отличаются от целых чисел, что можно отнести к погрешности эксперимента. В то же время модель реакции с целыми порядками допускает аналитическое решение, открывающее более широкие возможности анализа процесса.

Проведем заново поиск параметров модели с $n_1 = 2$ и $n_2 = 1$ в уравнении (4)

$$V = K_1 [NO_2]^2 - K_2 \beta ([NO_2]_0 - [NO_2]) \quad (9)$$

Из уравнения (9) при получим связь между начальной и равновесной концентрациями окислов азота

$$[NO_2]_0 = [NO_2]_p + (K_1 / \beta K_2) [NO_2]_p^2 \quad (10)$$

Поскольку блок равновесных данных хорошо приближается уравнением

$$[NO_2]_0 = [NO_2]_p + \exp(b) [NO_2]_p^2 \quad (11)$$

вытекающим из уравнения (5) и (6), удобно искать коэффициент $K_1 / \beta K_2$ аппроксимируя функцию (11).

Определим $K_1 / \beta K_2$ из условия наибольшей близости (10) к уравнению (11) при установленных значениях a и b в метрике гильбертова пространства квадратично интегрируемых функций,

$$\rho(Y_1, Y_2) = \left\{ \int_{t_1}^{t_2} [Y_1(t) - Y_2(t)]^2 dt \right\}^{1/2} \quad (12)$$

что гарантирует существование и единственность решения этой задачи. Аппроксимация на отрезке $[0, 0,135]$, где располагались значения $[NO_2]_p$ (% об.), дает $K_1 / \beta K_2 = 12,96$. На рис.5 представлены результаты аппроксимации данных равновесного блока функциями (10) и (11). Отличие расчета по (10) от расчета по (11) не превышает 0,002% об.

Для определения K_2 перепишем (7) в виде, учитывая все значения определенных параметров

$$V = K_1 \left([NO_2]^2 - \frac{[NO_2]_0 - [NO_2]}{12,98} \right) \quad (13)$$

Вставляя в уравнение (12) найденные ранее из блока кинетических данных значения $V[NO_2]$, определим $K_1 = 3,487$ (соответственно $K_2 = 0,423$). Таким образом, найдены все параметры модели (9). Уравнение (9) имеет первый интеграл

$$\tau = \frac{1}{K_1(C_+ - C_-)} \ln \frac{([NO_2] - C_-)([NO_2]_0 - C_+)}{([NO_2]_0 - C_-)([NO_2] - C_+)} \quad (14)$$

где
$$C_- = \frac{\beta K_2}{K_1} - \sqrt{\left(\frac{\beta K_2}{2K_1} \right)^2 + \frac{\beta K_2}{K_1} [NO_2]_0}$$

$$C_+ = \frac{\beta K_2}{K_1} + \sqrt{\left(\frac{\beta K_2}{K_1} \right)^2 + \frac{\beta K_2}{K_1} [NO_2]_0}$$

Нетрудно видеть, что C_+ совпадает с $[NO_2]_p$ рассчитанным из уравнения (10).

Уравнение (13) можно разрешить относительно $[NO_2]$ для получения зависимости концентрации окислов азота от времени

$$[NO_2] = \frac{C_+([NO_2]_0 - C_-) - C_-([NO_2]_0 - C_+) \exp[K_1(C_- - C_+)]\tau}{[NO_2]_0 C_- - ([NO_2]_0 - C_-) \exp[K_1(C_- - C_+)]\tau} \quad (15)$$

Описанную выше математическую модель кинетики реакции диоксида азота и аммиака можно использовать в расчете реакторов для аммиачной очистки нитрозных газов.

Полученный нитрат аммония химически чистый, может быть использован для получения промышленных взрывчатых веществ, как удобрение и т.д. Этот метод очистки газов, может быть осуществлен только в сочетании с каталитическими процессом, для достижения современных санитарных норм. Как было показано ранее, реакция взаимодействия окислов азота и аммиака обратима, вследствие чего полная дефиксация оксидов азота невозможна.

Однако не учитывать реакцию в газовой фазе при моделировании каталитического взаимодействия

вия оксидов азота и аммиака было бы ошибочным, так как степень полноты гомогенной реакции доходит до 50 ÷ 70%. Скорость гомогенного процесса достаточно велика и равновесие достигается за 0,5 секунды. Поэтому нет необходимости в исследовании кинетических закономерностей реакции. Для расчета аппаратов достаточно закономерностей равновесия реакции.

Равновесная концентрация оксидов азота определяет свойства входного потока для каталитической стадии очистки. Для выявления температурной зависимости $K_1 / \beta K_2 = K_p$ можно записать

$$(15) \text{ в виде } [\text{NO}_2]_0 - [\text{NO}_2]_p = K_p [\text{NO}_2]_p^2 \quad (15)$$

Экспериментальные данные для определения $K_p = f(t^0)$, полученные на лабораторной установке (рис.1), но оборудованной системой подогрева газов представлены на рис.4.

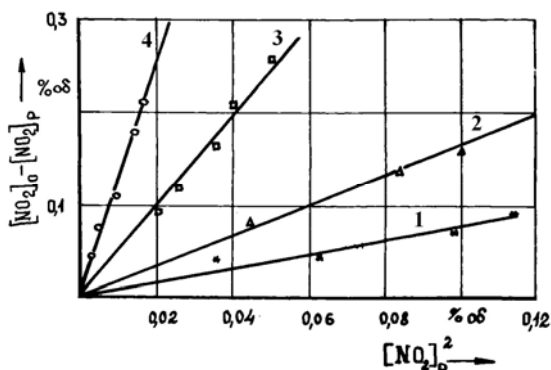


Рис. 4 - Зависимость $[\text{NO}_2]_0 - [\text{NO}_2]_p = K_p [\text{NO}_2]_p^2$ от температуры: 1 - $t = 25^\circ\text{C}$, 2 - $t = 240^\circ\text{C}$, 3 - $t = 280^\circ\text{C}$, 4 - $t = 300^\circ\text{C}$

Температурная зависимость K_p в Аррениусовских координатах представлены на рис.5. Излом прямой очевидно связан с фазовым переходом нитрата аммония.

$$[\text{NO}_2]_0 - [\text{NO}_2]_p = K_p [\text{NO}_2]_p^2$$

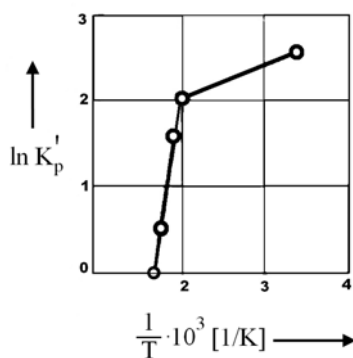


Рис. 5 - Температурная зависимость K_p в Аррениусовских координатах

Литература

1. Грин.Х., Лейн В. Аэрозоли – пыли, дымы и туманы Л.: Химия, 1972. - 428с.
2. Плехоткин В.Ф и др. К вопросу о взаимодействии окислов азота с аммиаком в газовой фазе /Исследование в области неорганической технологии. Соли, окислы, кислоты. – Л.Наука.-1972 - С.7 -10.
3. Методы исследования быстрых реакций – М.:Мир, 1985
4. Хеммис Г. (Ред.).Методы исследования быстрых реакций. Пер. с англ.1977. 716 с. 105-107.
5. Эмануэль Н.М.,Кнорре Д.Г.Курс химической кинетики/ –М.:Выш. школа, 1974. -400 с.
6. Безденежных А.А. Инженерные методы составления уравнений скоростей реакций и расчета кинетических констант.Л.:Химия,1973-265 с.
7. Шмидт Р.Сапунов В.Неформальная кинетика. - М.:Наука,1974.832 с.
8. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике. –М.: Мир, 1985.
9. Аминова Г.А. и др. Математическое моделирование процесса синтеза бутилкаучука // Вестник Казан. технол. ун-та. 2012, т. 15, №4, с .103-106/
10. Аминова Г.А. и др. Исследование разветвленности бутадиенового каучука, синтезируемого с использованием модифицированной литийорганической каталитической системы // Вестник Казан. технол. ун-та.,2011 ,т. 14, №7, с.90-93