

## Scientific and technical journal «Technogenic and Ecological Safety»

RESEARCH ARTICLE  
OPEN ACCESS

### РОЗРОБКА РЕАКТОРА НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОГО КАТАЛІТИЧНОГО ВІДНОВЛЕННЯ ВИКИДІВ ОКСИДІВ НІТРОГЕНУ НА АЗОТНО-ТУКОВИХ ПІДПРИЄМСТВАХ

В. О. Векшин<sup>1</sup>, В. М. Бабакін<sup>1</sup><sup>1</sup>Національний університет цивільного захисту України, Харків, Україна

УДК 66.097.3

DOI: 10.52363/2522-1892.2023.2.5

Отримано: 05 жовтня 2023

Прийнято: 29 листопада 2023

Cite as: Vekshyn V., Babakin V. (2023). Development of a reactor for low-temperature catalytic reduction of nitrogen oxide emissions at nitrogen-fertilizer enterprises. Technogenic and ecological safety, 14(2/2023), 42–49. doi: 10.52363/2522-1892.2023.2.5

#### Анотація

У статті надана розробка більш ефективного використання процесів каталітичного відновлення оксидів нітрогену газових викидів для промислового використання. Наведені переваги пластинчатих каталізаторних блоків з нанесеною активною речовиною в порівнянні із промисловими гранульованими алюмованадієвими каталізаторами. Показані хімічні та кінетичні закономірності даного процесу. Відзначено, що використання пластинчатих нанесених каталізаторів на основі благородних металів є більш ефективним засобом відновлення оксидів нітрогену, ніж гранульованих через наявність низького гідравлічного опору та підвищеної активності. На основі експериментальних даних лабораторних і пілотних досліджень розробленого каталізатору, отриманого шляхом просочення нанесеного металевого носія на основі TiO<sub>2</sub> солями металів платинової групи, проведені фізико-хімічні та кінетичні розрахунки процесу відновлення оксидів нітрогену за допомогою аміаку. Наведені графічні залежності активності розроблених каталізаторів від температури процесу та об'ємної швидкості. Визначені оптимальні значення цих показників. Показано, що вплив температури пояснюється ростом константи швидкості реакції пропорційно температурі згідно закону Арреніуса, а вплив об'ємної швидкості пов'язаний із зміною тривалості контактування реагуючих компонентів з активною поверхнею каталізатора. Проведено розрахунок критерію Рейнольдса, який показав, що даний процес в умовах промислових технологій, характерний для ламінарного режиму. Відзначено, що використання на виробництві розробленого каталізатора забезпечує розширення температурного інтервалу процесу очистки викидів, він є більш придатним до експлуатації у промисловості згідно з визначеними оптимальними умовами його застосування.

**Ключові слова:** оксиди, викиди, нітроген, відновлення, каталізатор, анодування, кінетика.

#### Вступ

Оксиди нітрогену (NO<sub>x</sub>) утворюються у процесах згоряння сполук нітрогену в паливі та за рахунок прямої реакції атмосферного кисню та нітрогену в полум'ї. Вони утворюються природним шляхом при блискавках, вулканічних викидах та, невеликою мірою, внаслідок мікробних процесів у ґрунтах.

У загальному обсязі викидів у Європі домінують антропогенні викиди NO<sub>x</sub>. Основним забруднювачем повітря в Україні є промисловість. Вона виробляє майже вдвічі більше шкідливих викидів, ніж автомобільний транспорт, що становить 65 % та 35 % відповідно [1].

На думку експертів, основними забруднювачами повітря в Україні є підприємства чорної металургії, теплоенергетики, вугільної, нафтогазової та хімічної промисловості. Найбільша частка викидів забруднюючих речовин припадає на виробництво та розподілення електроенергії, газу та води [2].

Серед промислових об'єктів основними забруднювачами повітря є теплові електростанції, на яких припадає близько 29 % усіх шкідливих викидів в атмосферу [3]. Загалом на частку енергетики, металургійної та вугільної промисловості припадає 33 %, 25 % і 23 % всіх забруднюючих речовин, що викидаються в атмосферу, відповідно, на хімічну та нафтохімічну промисловість припадає приблизно 3 %. Значна кількість викидів припадає на Донецько-Дніпровський регіон, частка якого складає 79 % від загальних викидів у країні [4, 5].

Незважаючи на те, що на період з початку бойових дій в Україні кількість газових викидів оксидів нітрогену NO<sub>x</sub> (NO<sub>2</sub> + NO) в державі знизилась до  $0,30 \times 10^{-4}$  mol/m<sup>3</sup>, рівень локального забруднення атмосфери у районах розміщення хімічних заводів залишається надзвичайно високим [6].

На долю виробництв хімічної продукції припадає лише 0,6 % від загального об'єму викидів промисловості [7], але особливістю газових відходів хімічної галузі є їх різноманітність та висока токсичність порівняно з іншими джерелами.

Існуючі схеми виробництва азотної кислоти технологічно пов'язані із залишковою кількістю оксидів нітрогену, які не повертають у промисловий цикл та утилізують. У виробничому газі на виході з абсорбційних колон зазвичай міститься 0,12...0,15 % об. NO<sub>x</sub>. В установках з продуктивністю 360 т азотної кислоти на добу об'єм газових викидів тільки з одного агрегату становить близько 1,2 млн. м<sup>3</sup>, з них частка оксидів нітрогену складає 1800 м<sup>3</sup>/добу. Це вимагає встановлення додаткового обладнання циклу очищення викидних газів від NO<sub>x</sub> на виході з абсорбційних колон.

Оксиди нітрогену мають значний негативний вплив на довкілля. Ці речовини відносяться до парникових газів непрямої дії, на які, разом з парниковим газом прямої дії N<sub>2</sub>O, припадає близько 6 % глобального потепління. NO<sub>x</sub> займають наступне місце після сульфору (IV) оксиду за вкладом в збільшення кислотності опадів. Окрім непрямого впливу, тривала дія NO<sub>2</sub> пригнічує розвиток рослин

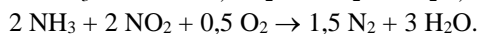
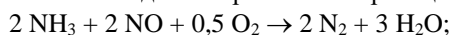
за рахунок утворення нітратів з поживними речовинами верхнього шару ґрунту. Останні перетворюються у водорозчинні сполуки та під дією опадів виносяться нижче у підґрунтовий шар, лишаючи, таким чином, рослину живлення. Значимість атмосферних ефектів оксидів нітрогену пов'язана з погіршенням видимості, утворенням фотохімічного смогу. Отже, знешкодження оксидів нітрогену, які погіршують стан здоров'я людини і природного середовища, є актуальною науково-практичною задачею, що потребує ефективного і своєчасного вирішення. Загалом способи зниження викидів NOx в атмосферне повітря поділяються на первинні та вторинні [8]. До первинних належать заходи щодо оптимізації процесу горіння палива і конструкції обладнання, в результаті чого знижується концентрація NOx у вихлопних газах. Первинні заходи мало витратні, і тому їх застосовують, перш за все, для забезпечення нормативних санітарно-гігієнічних вимог. Вторинні способи полягають в очищенні вихлопних газів від оксидів нітрогену перед їх викидом в атмосферу і потребують істотних додаткових витрат.

Вміст оксидів нітрогену у викидних газах до концентрацій, які б відповідали санітарним нормам, можна знизити, використовуючи спеціальні методи очистки які наведені нижче.

Перспективними промисловими методами очищення від NOx на теперішній час є каталітичні способи. В методах каталітичного відновлення NOx до молекулярного нітрогену у викидних газах азотнокислотного виробництва в якості відновників використовують горючі гази: природний, доменний, конвертерний водень і аміак газоподібний або у вигляді аміачної води [9].

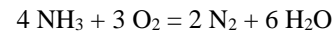
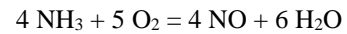
Реакція відновлення NOx до N<sub>2</sub> горючими газами перебігає тільки у відновному середовищі. Оскільки викидні гази практично завжди містять кисень, то відновник необхідно додавати у надлишку, щоб спочатку зв'язати увесь вільний кисень, а потім відновити NOx [10]. Виняток складає процес відновлення NOx аміаком. Він має селективну дію, тобто здатний відновлювати NOx у середовищі, яке містить кисень.

Низькотемпературна очистка викидних газів за допомогою аміаку базується на реакції відновлення оксидів нітрогену аміаком на поверхні гетерогенного каталізатору у присутності кисню [11, 12]. Процес низькотемпературного каталітичного відновлення протікає за наведеними рівняннями реакцій:



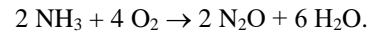
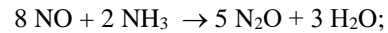
Відповідно до наданих рівнянь, стехіометричної кількості аміаку цілком достатньо для перетворення їх у молекулярний нітроген та воду. При мольному співвідношенні NH<sub>3</sub> : NO<sub>2</sub> = 1 : 1 відновлюється 80...90 % оксидів нітрогену, а вміст аміаку у викидному газі не перевищує 30 ppm.

При зниженні температури ступінь відновлення також знижується. Це пояснюється зменшенням швидкості реакції, а при підвищенні температури – протіканням побічних процесів:



Підвищення температури процесу приводить до зниження адсорбційної здатності каталізатору по відношенню до реагуючих речовин.

В залежності від типу каталізатора відзначається відновлення NO<sub>2</sub> та NO до оксиду нітрогену (I) та окислення аміаку киснем до N<sub>2</sub>O:



Селективне відновлення аміаку тільки з оксидами нітрогену забезпечує низькотемпературний (200...350°C) перебіг процесу. Оксид нітрогену (II) та оксид нітрогену (IV) реагують з аміаком з однаковою швидкістю. Присутній кисень надає активуючу дію на реакцію утворення нітрогену.

Ефективність методу низькотемпературного очищення викидних газів від NOx аміаком залежить від концентрації реагентів, їх співвідношення, температури процесу, складу каталізатора, його активності, селективності та часу контактування, який в свою чергу визначається формою каталізатора, конфігурацією каталітичного реактора та швидкістю газового потоку.

Здійснення даного методу очистки у промисловості передбачає наявність реактору каталітичної очистки з каталізатором, ємності для зберігання аміаку та систему дозування його у газовий потік. Великий гідравлічний опір каталітичного реактору веде до падіння тиску газового потоку, тому для його компенсації передбачена система додаткового нагнітання. У азотнокислотному виробництві каталітичне відновлення ефективно відбувається у області температур 300...450°C на промислових алюмованадієвих каталізаторах АВК-10 та АВК-10 М. При цьому оксид ванадію (V) прискорює реакцію взаємодії аміаку та оксидів нітрогену [13].

Недоліками низькотемпературної каталітичної очистки вважають складність точного дозування малих кількостей аміаку у газ після абсорбційних колон, нерівномірне розповсюдження його у газовому потоці, утворення у комунікаціях відводу газу після очистки вибухонебезпечних нітрит-нітратів амонію. Для запобігання їх утворенню у викидних газах після рекупераційних турбін температуру підтримують вище 180...200°C.

Перевагою такого методу відновлення оксидів нітрогену порівняно з іншими способами каталітичного відновлення є економічність за рахунок, зниження енерговитрат.

Традиційно у цьому процесі використовують просочені гранульовані каталізатори, які містять благородні метали або складні оксидні системи [14]. Такі блочні каталізатори мають невисоку механічну міцність та містять деяку кількість важких металів.

Одним з напрямків удосконалення промислових каталізаторів є розробка нанесених блочних контактів, які містять активний компонент у вторинному покритті, закріпленому на поверхні носія з заданими характеристиками. Це дозволяє суттєво знизити вміст благородних металів у процесі приготування каталізатора, підвищити його міцність. Переваги

промислових блочних каталізаторів складаються з того, що при високій швидкості подачі газу, вони забезпечують низький перепад тиску до та після каталітичної системи. При цьому металеві блоки простіше за керамічні у виготовленні, мають більш високу механічну міцність, теплопровідність (звідси рівномірний розподіл температури за шаром каталізатора) та стійкість до перепадів температури. Так, при використанні гранульованого каталізатору, теплопровідність шару спеченого при  $730^{\circ}\text{C}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  складає  $0,05 \dots 0,07 \text{ Вт/моль}\cdot\text{К}$ , тоді як теплопровідність металевого титану –  $22,065 \text{ Вт/моль}\cdot\text{К}$ . Простота завантаження, відсутність пилу та можливість регенерації вказують, що блочні реактори є більш перспективними в порівнянні з промисловими реакторами. Використання блочних каталізаторів дозволяє досягати часу контактування на рівні декількох мілісекунд та піднімати температуру системи від кімнатної до  $1000^{\circ}\text{C}$  практично миттєво [15]. Можливість такого швидкого нагріву та охолодження має надзвичайно важливе значення для управління небажаними побічними реакціями.

Блочні матеріали відрізняються від гранульованих незмінністю просторового положення елементів структури та високою пористістю. У блочних носіях неможливе переміщення, та, отже, пошкодження каталітичного шару, їх застосування забезпечує більш ефективне використання поверхні, маса реакторів з такими носіями значно нижче. Отримання каталітичних систем подібного типу поєднує у собі хімічні методи нанесення покриттів, що забезпечує високу рівномірність, з простотою технологічного оформлення та можливістю нанесення невеликої кількості активного компоненту при високій активності [16].

Вказані вище переваги блочних металевих каталізаторів стимулюють інтенсивні дослідження зі створення нових каталізаторів з високою поверхнею, коли метал знаходиться у високодисперсній формі у вигляді дуже малих частинок або кристалітів та досягається максимальний ступінь використання каталітично активного компоненту. Зокрема велика увага приділяється дослідженням зі спрямованого управління дисперсністю, структурою поверхні каталізатора, які визначають його каталітичні властивості. Особливе значення має створення способів отримання високодисперсних нанесених каталізаторів на основі платинових металів, які забезпечують зниження витрати коштовних металів та енергоємності процесу при одночасному підвищенні активності, селективності та термічної стабільності [17].

### Матеріали і методи

Каталізатор готується шляхом створення МОМ-системи (метал-оксиди-метал). В якості носія використовують пластини титана марки ОТ-4-1, на які методом електрохімічного анодування наносили оксидний шар  $\text{TiO}_2$  [18, 19]. Схему установки наведено на рис 1. Установка складається зі скляного реактору, контуру водяного охолодження (на схемі не

показаний) та джерела струму – випрямляча марки ВСА. З метою вирівнювання концентрацій та рівномірного розподілу теплоти реакції в об'ємі розчину, а отже, інтенсифікації процесу анодування, в реакторі було встановлено мішалку. Моніторинг температури здійснювався за допомогою термометру. До складу установки входили сушильна шафа та муфельна піч (вони не наведені на схемі установки) [20, 21].

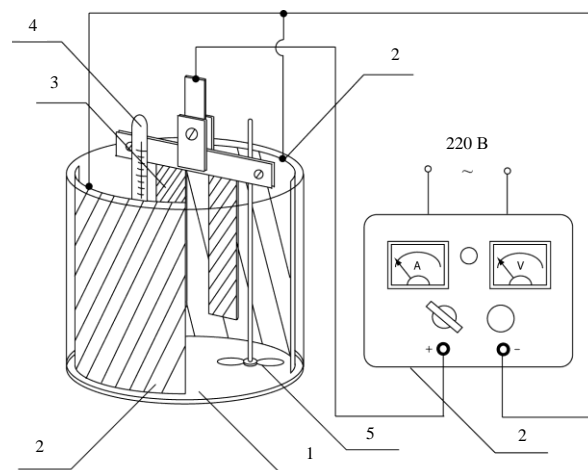


Рисунок 1 – Схема установки для електрохімічного анодування:

- 1 – скляний реактор;
- 2 – гофрований свинцевий катод;
- 3 – гофровані титанові пластини, що анодуються;
- 4 – термометр; 5 – мішалка; 6 – випрямляч

Детально процес анодування та склад електроліту наведено у наукових публікаціях [22, 23]. Після анодування на оксидний шар пористої структури наноситься активна речовина – платина – у вигляді гексахлороплатинової кислоти. Носій обробляється 10 %-ним розчином гексахлороплатинової кислоти. При цьому відбувається процес просочення отриманих зразків розчином  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ .

Нанесення каталітично-активної речовини проводиться одно-, дво-, трьох- і чотирікратним просоченням. Тривалість просочення варіюється від 1 до 5 хвилин, потім проводиться сушка зразку при температурі  $383 \dots 393 \text{ K}$  у сушильній шафі. Після сушки зразок прожарюють при  $773 \text{ K}$  у муфельній печі. Приріст платини на поверхні носія наведено на рис. 2. Дослідження дозволили визначити оптимальні параметри та умови приготування нанесеного каталізатору стільникової структури [24, 25].

У ході проведених досліджень визначений вплив кислот-конкурентів на мікророзподіл платини за порами носія. Автори [26] вважають, що попереднє модифікування носія одноосновними кислотами створює адсорбційні центри нової природи і забезпечує закріплення платини за координаційним механізмом з утворенням багатоцентрових зв'язків, за рахунок цього підвищується каталітична активність системи. Для проведення експериментальних досліджень з метою порівняння були підготовлені серії зразків каталізаторів, які заздалегідь піддавались модифікації одноосновними органічними кислотами – оцтовою та мурашиною.

**Обговорення результатів**

Отримані дані показали:

- просочення з використанням конкуруючих кислот сприяє закріпленню платини в мезопорах носія;
- величина ефекту впливу залежить від природи і сили кислоти;
- при сорбції платини у присутності сильної кислоти мікророзподіл характеризується максимумом в області розмірів пор  $R = 40 \dots 70 \text{ \AA}$ .

Наступним етапом було визначення каталітичної активності отриманих зразків.

Метою досліджень була оцінка впливу температури, об'ємної швидкості і концентрації активних компонентів на ефективність каталізатора при технологічних параметрах максимально наближених до промислових: початкова об'ємна частка оксидів нітрогену – 0,1...0,12 %, початкова об'ємна частка аміаку – 0,12...1,3 % ( $\text{NH}_3 : \text{NO}_x = 1,1 \dots 1$ ). В якості газу-носія використовувалось повітря, що подається з компресорів, при об'ємній швидкості газу 5000–15000 год<sup>-1</sup>. Температура процесу відновлення варіювалася в межах 423...623 К.

Для аналізу газових сумішей, що містять оксиди нітрогену і аміак, були використані хімічний і фотоколориметричний методи.

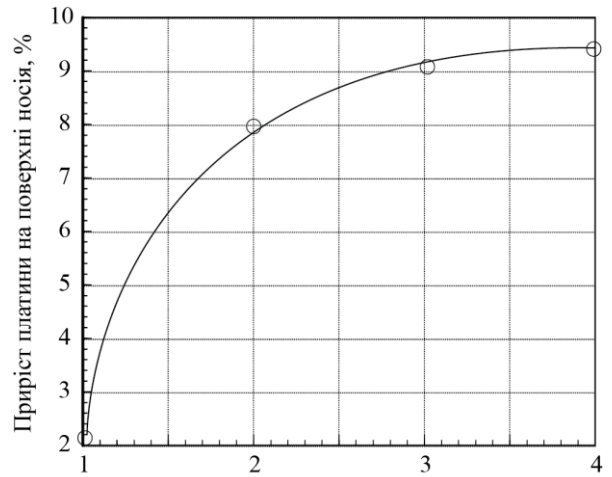


Рисунок 2 – Залежність приросту платини на поверхні носія від кількості просочень

Лабораторні дослідження процесу селективного каталітичного відновлення оксиду нітрогену аміаком проводилися на установці проточного типу, схема якої наведена на рисунку 3.

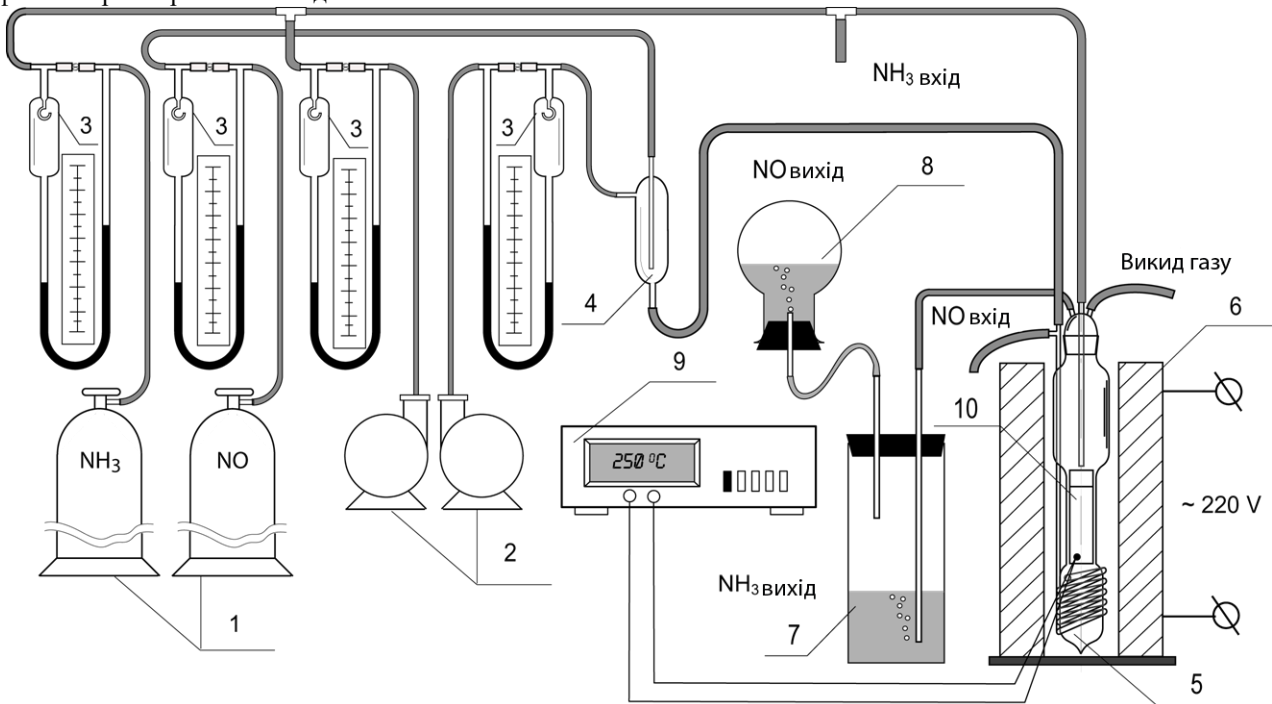


Рисунок 3 – Схема установки досліджень каталітичної активності пластинчатих каталізаторів:  
 1 – балони з газами; 2 – компресори; 3 – реометри; 4 – змішувач; 5 – реактор; 6 – трубчаста піч;  
 7 – дренаж з сірчаною кислотою; 8 – колба; 9 – термопара; 10 – пластина каталізатору

Оксиди нітрогену з балону 1 надходять на реометр 3, а потім у змішувач 4, туди подається заздалегідь очищене повітря з компресора. Аміак подають з балона безпосередньо в гарячу зону реактора очистки для уникнення утворення амонійних солей при взаємодії з оксидом нітрогену.

Зразки каталізаторів мають вигляд пластин розміром 100×20×2 мм. Зразок для випробувань поміщають у кварцовий реактор 5, встановлений в електричну піч 6. Реактор мав форму, яка робить

неможливим проскакування непроконтактного газу крізь реактор. Проміжки між поверхнею пластини і стінкою реактора складали 1,5...2 мм (частка вільного об'єму – 0,5). У реактор були впаєні патрубків – термокишені, глухі кінці яких виступають всередину реактора і слугують для центрівки пластини, що забезпечує рівномірний розподіл газу по обох її сторонах. Температуру контролюють за допомогою хромель-копелевої термопари згідно показань мілівольметра.

Оптична густина забарвленого розчину вимірюється на фотоколориметрі ФЕК-3М, з синім світлофільтром. Процентний вміст оксидів нітрогену розраховується за формулою

$$\%NO_2 = \frac{a_1 \cdot 0,49 \cdot 100 \cdot 1000}{V_0 \cdot b_1},$$

де  $a_1$  – кількість  $NO_2$  у пробі, яка була взята для калориметрії (визначена за калібрувальним графіком) мл; 0,49 – коефіцієнт перерахунку  $NO_2$ ;  $V_0$  – об'єм газу, взятого для аналізу, приведеного до нормальних умов мл;  $b_1$  – об'єм проби, яка була взята для колориметрії, мл.

Розчин, що містить іони  $NH_4^+$ , утворює з реактивом Несслера жовте забарвлення, оптична густина якого вимірюється на фотоколориметрі, з синім світлофільтром. Вміст  $NH_3$  в пробі визначається за калібрувальним графіком. Концентрація аміаку розраховується за формулою

$$\%NH_3 = \frac{a_2 \cdot 1,3 \cdot 100 \cdot 1000}{V_0 \cdot b_2},$$

де  $a_2$  – кількість  $NH_3$  у пробі, яка була взята для калориметрії (визначена за калібрувальним графіком) мл; 1,3 – коефіцієнт перерахунку  $NO_2$ ;  $V_0$  – об'єм газу, взятого для аналізу, приведеного до нормальних умов мл;  $b_2$  – об'єм проби, яка була взята для колориметрії, мл.

Аналіз отриманих залежностей показав, що при температурі 523 К досягається максимальний ступінь очищення практично на всіх зразках катализаторів. Значну активність мають зразки, виготовлені сумісним просоченням носія розчинами  $H_2[PtCl_6]$  та конкуруючими кислотами (рис.4).

Для з'ясування впливу тривалості перебування газу в зоні реакції, що в свою чергу залежить від швидкості газу, був проведений ряд експериментальних досліджень, який полягав у визначенні максимального ступеня відновлення оксидів нітрогену аміаком при різних швидкостях газового потоку.

Дослідження проводили при технологічних параметрах максимально наближених до промислових. Об'ємну швидкість газового потоку варіювали в інтервалі 5000...15000 год<sup>-1</sup>. В якості експериментального зразку використовували пластину, виготовлену 3-х кратним просоченням 10 %-вим розчином гексахлорплатинової кислоти. На рисунку 5 наведено графічну залежність ступеню відновлення оксидів нітрогену аміаком від об'ємної швидкості газового потоку.

За даними рисунка 5 максимальний ступінь відновлення досягається при об'ємній швидкості газу – 5000 год<sup>-1</sup>. Це пояснюється тим, що при низьких об'ємних швидкостях збільшується тривалість контакту, тобто тривалість безпосередньої взаємодії молекул газу з поверхнею катализатора, що у свою чергу забезпечує повноту хімічної реакції. При збільшенні об'ємної швидкості газового потоку тривалість контакту зменшується і, відповідно, знижується ступінь відновлення оксидів нітрогену аміаком за рахунок проскакування молекул газу в зоні вільного об'єму катализатора.

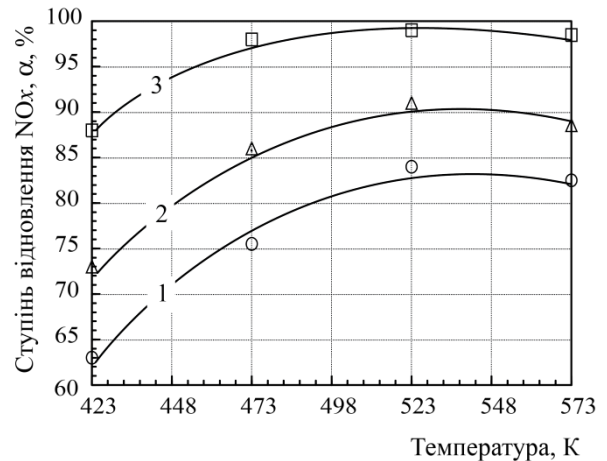


Рисунок 4 – Залежність ступеню відновлення NOx від температури:  
1 – без модифікації; 2 – модифікація  $CH_3COOH$ ;  
3 – модифікація  $HCOOH$

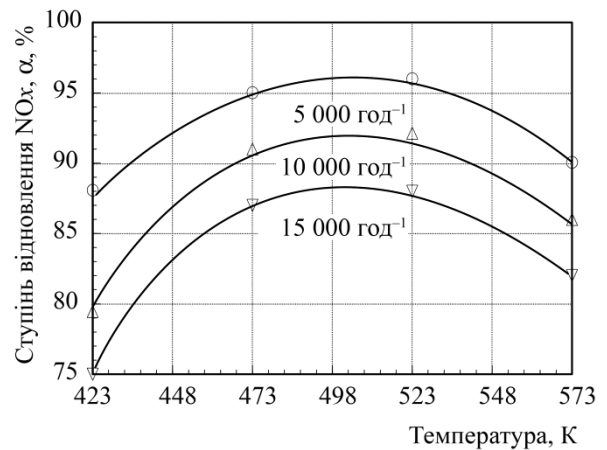


Рисунок 5 – Залежність ступеня відновлення NOx від об'ємної швидкості газу

Одним з основних етапів розробки каталітичного реактора є визначення кінетичних закономірностей хімічних перетворень, які протікають на конкретному катализаторі. Проводячи розрахунок кінетики для пластинчатих катализаторів даного типу треба приймати до уваги три основні області протікання каталітичних процесів: зовнішню дифузійну, внутрішню дифузійну та кінетичну. В залежності від стадії, яка лімітує загальну швидкість реакції, використовують різні моделі кінетики.

Отже, для чіткого визначення робочої області протікання процесу на розроблених катализаторах, необхідно провести гідродинамічні розрахунки процесу.

Лінійна швидкість газу визначається як об'ємна його витрата в умовах потоку (температура, тиск) через одиницю поперечного перетину.

$$w = \frac{Q_r}{F} = \frac{4 \cdot 10^{-5}}{9,6 \cdot 10^{-6}} = 4,2 \text{ м/с},$$

де  $Q_r$  – об'ємна витрата газу в потоці, м<sup>3</sup>/сек;  $F$  – площа поперечного перетину потоку, м<sup>2</sup>;  $w$  – лінійна швидкість газу, м/сек.



Критерій Рейнольдса розраховується за стандартною формулою

$$Re = \frac{w \cdot d_e \cdot \rho}{\mu} = \frac{4,2 \cdot 0,007 \cdot 0,6758}{2,8 \cdot 10^{-5}} = 710.$$

Отриманий результат критерію Рейнольдса характерний для ламінарного режиму.

Кінетика процесу відновлення NO<sub>x</sub> аміаком розраховується за першим порядком за оксидами нітрогену, та за нульовим порядком за аміаком при його надлишку. В нашому випадку експериментальну (уявну) константу швидкості реакції розраховують за рівнянням першого порядку за визначеними концентраціями NO<sub>x</sub>:

$$k_{екс.} = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{C_{NO_x}^o}{C_{NO_x}^к},$$

де  $C_{NO_x}^o$  – початкова концентрація NO<sub>x</sub>, %, об;

$C_{NO_x}^к$  – кінцева концентрація NO<sub>x</sub>, %, об;  $\tau$  – час контактування, с.

Детальний розрахунок кінетичних характеристик процесу відновлення NO<sub>x</sub> аміаком на розробленому каталізаторі наведено у публікації [27].

Отримані залежності дозволяють провести розрахунок швидкості основних реакцій відновлення NO<sub>x</sub> та побічної – окиснення NH<sub>3</sub>. За даними розрахунків побудовані регресивні моделі  $C^* = f(T)$ , які були включені до загальної кінетичної моделі процесу відновлення NO<sub>x</sub> на розробленому зразку каталізатора:

$$-\frac{dC}{dt} = 741,74 \cdot e^{-\frac{14272,43}{R \cdot T}} \cdot \left( C_{(n)} - e^{-27,367 + 0,01728 \cdot T} \right) + 2558,3 \cdot e^{-\frac{24951,606}{R \cdot T}} \cdot \left( C_{(n)} - e^{-15,6795 - \frac{135}{T}} \right),$$

де  $-\frac{dC}{dt}$  – швидкість реакцій, с;  $C_{(n)}$  – початкова концентрація реагентів, %, об.; R – газова константа, Дж/(моль·К); T – температура процесу.

Для визначення адекватності створеної моделі проведені розрахунки загальної константи швидкості за експериментальними значеннями та за отриманим рівнянням. Це дозволило виявити розбіжності між реальними та розрахунковими результатами, які показали відхилення не більш ніж 0,01 %, що дало можливість використовувати дану модель для подальших кінетичних розрахунків.

На рисунку 6 наведені графічні залежності істинної константи швидкості реакції відновлення NO<sub>x</sub> від температури. Вигляд моделі – експонентний. Швидкість реакції зростає пропорційно температурі у інтервалі 423...573 К.

## Висновки

1 Проведені попередні дослідження стосовно низькотемпературної очистки від оксидів нітрогену викидних газів показали, що промислові алюмованадієві каталізатори АВК-10 та АВК-10 М

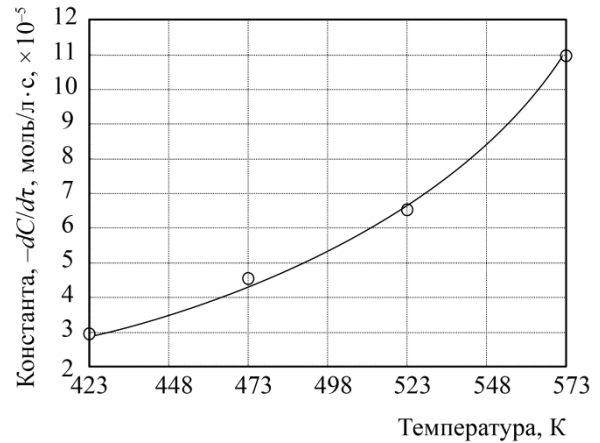


Рисунок 6 – Залежність істинної константи швидкості реакцій відновлення оксидів нітрогену аміаком від температури

через свою геометрію мають високий гідравлічний опір та не дозволяють проводити процеси при високих об'ємних швидкостях. Блочні керамічні каталізатори, що розробляються, та каталізатори на основі цеолітів мають низьку механічну міцність та підвищену чутливість до дії вологи. Системи на основі металевих носіїв позбавлені багатьох недоліків, але технологія виготовлення каталізаторів подібного типу для процесу очистки викидних газів від оксидів нітрогену.

2. У роботі запропоновано каталізатори очищення викидів відновленням NO<sub>x</sub> на основі створення МОМ-системи (метал-оксиди-метал) завдяки анодування шляхом просочення одноосновних органічних кислот (НСООН, СН<sub>3</sub>СООН), що сприяє збільшенню каталітичної активності до 99,8 % за рахунок зниження сорбції розчинів H<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>], через рівномірний розподіл платини на поверхні носія.

3. У ході досліджень роботи запропонованого каталізатора відзначено, що на швидкість каталітичної реакції відновлення оксидів нітрогену аміаком суттєво впливає температура. Це пояснюється ростом константи швидкості реакції пропорційно температурі згідно закону Арреніуса. Вплив об'ємної швидкості незначний і може бути обумовлений помилками експерименту. Наявність температурного оптимуму пояснюється переважанням швидкості побічної реакції окиснення аміаку над основною реакцією відновлення NO<sub>x</sub> після 523 К, а також зсувом рівноваги у сторону вихідних речовин.

4. Показано, що залежності ступеню відновлення від об'ємної швидкості мають екстремальний характер, хоча неявно виражений на відміну від температури. При об'ємній швидкості вище 10000 год<sup>-1</sup>, починається уповільнення приросту  $\alpha$ , що обумовлене знизженням тривалості контактування. Це дозволяє розглядати дану об'ємну швидкість як оптимальну.

5. За кінетичними розрахунками найбільш активним каталізатором є зразок, модифікований НСООН. Його використання забезпечує перевагу швидкості основних реакцій над швидкістю побічних реакцій окиснення аміаку. Це сприяє розширенню температурного інтервалу процесу очистки, та робить даний

каталізатор більш придатним до експлуатації у промисловості за даними оптимальними умовами: температура: 473...573 К; об'ємна швидкість –

10000 год<sup>-1</sup>. Застосування даного каталізатору дозволє досягти необхідних санітарних норм ГДК в промислових умовах проведення процесу.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Development of the method for rapid detection of hazardous atmospheric pollution of cities with the help of recurrence measures / Pospelov B. et al. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2019. Vol. 1, No. 10–97. Pp. 29–35. DOI: 10.15587/1729-4061.2019.155027.
2. Pechevski D. The impacts of Ukraine's energy sector on air quality. CEE Bankwatch Network, Екодія, Briefing, 19 November, 2020. 8 p.
3. Assessment of improvement of ecological safety of power plants by arranging the system of pollutant neutralization / Vambol S. et al. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2017. Vol. 3, No. 10–87. Pp. 63–73. DOI: 10.15587/1729-4061.2017.102314.
4. Remotely visible impacts on air quality after a year-round full-scale Russian invasion of Ukraine / Savenets M. et al. *Atmospheric Pollution Research*. 2023. Vol. 14, Issue 11. 13 p. DOI: 10.1016/j.apr.2023.101912.
5. Risk assessment for the population of Kyiv, Ukraine as a result of atmospheric air pollution / Popov O. et al. *Journal of Health and Pollution*. 2020. Vol. 10, No. 25. Pp. 1–11. DOI: 10.5696/2156-9614-10.25.200303.
6. Air Pollution in Ukraine as seen from Space: The Effects of the War / Bohovic R. et al. *World from Space*, 2023. 28 p.
7. Михайлова Є. О. Можливі способи очищення газових викидів від оксидів нітрогену в умовах виробництва кальцинованої соди. *Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення: XV міжнар. наук.-практ. конф., 9-13 вер. 2019 р.: зб. наук. ст. X*. : ПП «Стіль-Іздат», 2019. С. 227-231.
8. Ткаченко С. Й., Боднар Л. А. Екологічні аспекти виробництва енергії. Вінниця: ВНТУ, 2014. 80 с.
9. Investigation of the energy efficiency of waste utilization technology, with considering the use of low-temperature separation of the resulting gas mixtures / Vambol S. et al. *Energetika*. 2018. Vol. 64, No. 4. Pp. 186–195. DOI: 10.6001/energetika.v64i4.3893.
10. Biomass as a Sustainable Energy Source for the Future: Fundamentals of Conversion Processes / De Jong W., Van Ommen J. R. (eds.). American Institute of Chemical Engineers, Inc., 2014. 370 p. DOI: 10.1002/9781118916643.
11. Bradford M., Grover R., Paul P. Controlling NOx Emissions. Part 2. *Chemical engineering progress*. 2002. Vol. 98, No. 4. Pp. 38-42.
12. Qin Z., Hong-xia Q., Fu-ming X. Removal of NOx by selective reduction with V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*. 2001. Vol. 29, No. 4. Pp. 378-380.
13. Тюльпинов А. Д., Кляченко Т. П. Снижение загрязнения атмосферы газовыми выбросами промышленных предприятий. *Хімічна промисловість України*. 2000. № 1-2. С. 100-103.
14. Low-temperature selective catalytic reduction of NOx with NH<sub>3</sub> over in-situ grown MnOx-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/Ti monolithic catalyst / Cao G. et al. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021. Vol. 6, Issue 19. Pp. 12801–12812. DOI: 10.1016/j.jallcom.2022.168481.
15. Advantages of bimetallic nitric oxide reduction catalysts consisting of heavy metals rich in hazardous wastes / Wang Y. et al. *Journal of Cleaner Production*. 2019. Vol.237. Art. 117834. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.117834.
16. Исследование влияния технологии приготовления катализатора на распределение каталитически активного вещества по поверхности носителя / Лобойко А. Я. та ін. *Catalysis. Технологія каталізаторів і сорбентів*. 2010. № 179(1). С. 283–291.
17. Carbon-Based Materials for the Development of Highly Dispersed Metal Catalysts: Towards Highly Performant Catalysts for Fine Chemical Synthesis / Pérez-Mayoral E. et al. *Catalysts*. 2020. Vol. 10(12). Art. 1407. DOI: 10.3390/catal10121407.
18. Research into regularities of pore formation on the surface of semiconductors / Vambol S. et al. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2017. Vol. 3, No. 5–87. Pp. 37–44. DOI: 10.15587/1729-4061.2017.104039.
19. Research into effect of electrochemical etching conditions on the morphology of porous gallium arsenide / Vambol S. et al. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2017. Vol. 6, No. 5–90. Pp. 22–31. DOI: 10.15587/1729-4061.2017.118725.
20. Formation of filamentary structures of oxide on the surface of monocrystalline gallium arsenide / Vambol S. et al. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2017. Vol. 9, No. 6. Art. 06016. DOI: 10.21272/jnep.9(6).06016.
21. Synthesis of functional nanocomposites based on aluminum oxide / Tulskeyi, H.H. et al. *Functional Materials*. 2019. Vol. 26 (4). Pp. 718-722.
22. Organic acid-assisted preparation of highly dispersed Co/ZrO<sub>2</sub> catalysts with superior activity for CO<sub>2</sub> methanation / Li W. et al. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2019. Vol. 254. Pp. 531–540. DOI: 10.1016/j.apcatb.2019.05.028.
23. Разработка каталитической системы на металлическом носителе для очистки выхлопных газов от оксидов азота. / Векшин В. А. и др. *Вопросы химии и химической технологии*. 2003. № 2. С.51-53.
24. Разработка металлического носителя каталитической системы с заданными характеристиками / Ворожбян М. И., Пинегин В. И., Багрова И. В., Векшин В. А. *Вісник НТУ «ХПИ»*. 2002. №17. С. 49-52.
25. Formation of oxide fuels on VT6 alloy in the conditions of anodical polarization in solutions H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / Pilipenko A. et al. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2018. Vol. 3, No. 6–93. Pp. 33–38. DOI: 10.15587/1729-4061.2018.132521.
26. Investigation of the porous GaP layers' chemical composition and the quality of the tests carried out / Vambol S. et al. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*. 2018. Vol. 86, No. 2. Pp. 49–60. DOI: 10.5604/01.3001.0011.8236.
27. Vekshyn V. A., Grabovetskaya E. R. Kinetics of selective reduction of nitrogen oxides on a cellular platinum catalys. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2019. No. 2. Pp. 79-86. DOI: 10.32434/0321-4095-2019-123-2-79-86.

#### Vekshyn V., Babakin V.

#### DEVELOPMENT OF A REACTOR FOR LOW-TEMPERATURE CATALYTIC REDUCTION OF NITROGEN OXIDE EMISSIONS AT NITROGEN-FERTILIZER ENTERPRISES

The article presents the development of a more efficient use of the processes of catalytic reduction of nitrogen oxides of gas emissions for industrial use. The advantages of plate catalyst blocks with a deposited active substance in comparison with industrial granular aluminum-vanadium catalysts are presented. Chemical and kinetic regularities of this process are shown. It is noted that the use of plate deposited catalysts based on noble metals is a more effective means of reducing nitrogen oxides than granular ones due to the presence of low hydraulic resistance and increased activity. On the basis of experimental data of laboratory and pilot studies of the developed catalyst obtained by impregnating the applied metal carrier based on TiO<sub>2</sub> with salts of platinum group metals, physicochemical and kinetic calculations of the process of reduction of nitrogen oxides using ammonia were carried out. Graphical dependencies of the activity of the developed catalysts on the process temperature and volume velocity are given. The optimal values of these indicators have been determined. It is shown that the effect of temperature is explained by the growth of the reaction rate constant in proportion to the temperature according to Arrhenius' law, and the effect of the volumetric velocity is associated with a change in the duration of contact of the reacting components with the active surface of the catalyst. The calculation of the Reynolds criterion was carried out, which showed that this process in the conditions of industrial technologies is characteristic of the laminar regime. It is noted that the use of the developed catalyst in production provides an expansion of the temperature range of the emission purification process, it is more suitable for operation in industry in accordance with the determined optimal conditions of its application.

**Key words:** oxides, emissions, nitrogen, reduction, catalyst, anodizing, kinetics.

## REFERENCES

1. Pospelov, B., Rybka, E., Meleshchenko, R., Borodych, P., & Gornostal, S. (2019). Development of the method for rapid detection of hazardous atmospheric pollution of cities with the help of recurrence measures. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 1(10–97), 29–35. DOI: 10.15587/1729-4061.2019.155027.
2. Pehchevski, D. (2020). The impacts of Ukraine's energy sector on air quality. CEE Bankwatch Network, Ecodija, Briefing, 19.11.2020, 8.
3. Vambol, S., Vambol, V., Kondratenko, O., Suchikova, Y., & Hurenko, O. (2017). Assessment of improvement of ecological safety of power plants by arranging the system of pollutant neutralization. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 3(10–87), 63–73. DOI: 10.15587/1729-4061.2017.102314.
4. Savenets, M., Osadchyi, V., Komisar, K., Zhemera, N., & Oreshchenko, A. (2023). Remotely visible impacts on air quality after a year-round full-scale Russian invasion of Ukraine. *Atmospheric Pollution Research*, 14(11), 13. DOI: 10.1016/j.apr.2023.101912.
5. Popov, O., Iatsyshyn, A., Kovach, V., Artemchuk, V., Kameneva, I., Taraduda, D., Sobyna, V., Sokolov, D., Dement, M., & Yatsyshyn, T. (2020). Risk assessment for the population of Kyiv, Ukraine as a result of atmospheric air pollution. *Journal of Health and Pollution*, 10(25), 1–11. DOI: 10.5696/2156-9614-10.25.200303.
6. Bohovic, R., Hrnčiar, M., Muroň, M., Chytrý, J., Skalský, M., Černochová, M., Angurets, O., & Labohý, J. (2023). *Air Pollution in Ukraine as seen from Space: The Effects of the War*. World from Space, 2023, 28 p.
7. Mykhailova, Ye. O. (2019). Mozhlyvi sposoby ochyshchennia hazovykh vykydiv vid oksydiv nitroheny v umovakh vyrobnytstva kaltsynovanoi sody [Possible ways to purify gas emissions from nitrogen oxides in the production of soda ash]. *Ekolohichna bezpeka: problemy i shliakhy vyri-shehnia: XV mizhnar. nauk.-prakt. konf., 9-13 ver. 2019 r.: zb. nauk. st.*, 227-231. [in Ukrainian]
8. Tkachenko, S. Y., & Bodnar, L. A. (2014). *Ekolohichni aspekty vyrobnytstva enerhii [Environmental aspects of energy production]*. Vinnytsia: VNTU, 80. [in Ukrainian]
9. Vambol, S., Vambol, V., Sobyna, V., Koloskov, V., & Poberezhna, L. (2018). Investigation of the energy efficiency of waste utilization technology, with considering the use of low-temperature separation of the resulting gas mixtures. *Energetika*, 64(4), 186–195. DOI: 10.6001/energetika.v64i4.3893.
10. *Biomass as a Sustainable Energy Source for the Future: Fundamentals of Conversion Processes*. (2014). De Jong, W., & Van Ommen, J. R. (eds.). American Institute of Chemical Engineers, Inc., 370. DOI: 10.1002/9781118916643.
11. Bradford, M., Grover, R., & Paul, P. (2002). Controlling NO<sub>x</sub> Emissions. Part 2. *Chemical engineering progress*, 98(4), 38-42.
12. Qin, Z., Hong-xia, Q., & Fu-ming, X. (2001). Removal of NO<sub>x</sub> by selective reduction with V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 29(4), 378-380.
13. Tulypynov, A. D., & Kliachenko, T. P. (2000). Snizhenie zahriaznenija atmosfery hazovymi vybrosami promyshlennykh predpriyatij [Reduction of air pollution by gas emissions from industrial enterprises]. *Chemical industry of Ukraine*, 1-2, 100-103. [in Russian]
14. Cao, G., Yang, L., Yang, Y., Feng, L., Zhang, X., Li, J., & Liu, B. (2021). Low-temperature selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> over in-situ grown MnO<sub>x</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/Ti monolithic catalyst. *Journal of Alloys and Compounds*, 6(19), 12801–12812. DOI: 10.1016/j.jallcom.2022.168481.
15. Wang, Y., Li, J., Zhang, J., Zhang, J., Zhai, D., Qian, G., Liu, Y., & Zuo, C. (2019). Advantages of bimetallic nitric oxide reduction catalysts consisting of heavy metals rich in hazardous wastes. *Journal of Cleaner Production*, 237, 117834. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.117834.
16. Lobjko, A. Ya., Vekshin, V. A., Markova, N. B., Vorozhbiyan M. I., & Shapareva, L. P. (2010). [Issledovanie vlianiya tehnologii prigotovleniya katalizatora na raspredelenie kataliticheski aktivnogo veshstva po poverhnosti nositelya] Investigation of the influence of catalyst preparation technology on the distribution of catalytically active substance on the surface of the carrier]. *Catalysis. Tekhnolohiia katalizatoriv i sorbentiv*, 179(1), 283–291. [in Russian]
17. Pérez-Mayoral, E., Matos, I., Bernardo, M., Ventura, M., & Fonseca, I. M. (2020). Carbon-Based Materials for the Development of Highly Dispersed Metal Catalysts: Towards Highly Performant Catalysts for Fine Chemical Synthesis. *Catalysts*, 10(12), 1407. DOI: 10.3390/catal10121407.
18. Vambol, S., Bogdanov, I., Vambol V., Suchikova Y., Kondratenko, O., Hurenko, O., & Onishchenko, S. (2017). Research into regularities of pore formation on the surface of semiconductors. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 3(5–87), 37–44. DOI: 10.15587/1729-4061.2017.104039.
19. Vambol, S., Bogdanov, I., Vambol, V., Suchikova, Y., Lopatina, H., & Tsybuliak, N. (2017). Research into effect of electrochemical etching conditions on the morphology of porous gallium arsenide. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 6(5–90), 22–31. DOI: 10.15587/1729-4061.2017.118725.
20. Vambol, S., Bohdanov, I., Vambol, V., Suchikova Y., Kondratenko, O., Nestorenko, T., & Onyschenko, S. (2017). Formation of filamentary structures of oxide on the surface of monocrystalline gallium arsenide. *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 9(6), 06016. DOI: 10.21272/jnep.9(6).06016.
21. Tulsykyi, H. H., Liashok, L. V., Shevchenko, H. S., Vasilchenko, A. V., & Stelmakh, O. A. (2019). Synthesis of functional nanocomposites based on aluminum oxide. *Functional Materials*, 26 (4), 718-722.
22. Li, W., Liu, Y., Mu, M., Ding, F., Liu, Z., Guo, X., & Song, C. (2019). Organic acid-assisted preparation of highly dispersed Co/ZrO<sub>2</sub> catalysts with superior activity for CO<sub>2</sub> methanation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 254, 531–540. DOI: 10.1016/j.apcatb.2019.05.028.
23. Vekshin, V. A., Vorozhbiyan, M. I., Lobjko, A. Ya., Markova, N. B., & Kobzev, A. V. (2003). Razrabotka kataliticheskoy sistemy na metallicheskom nositele dlya ochistki vyhlopnnykh gazov ot oksidov azota [Development of a catalytic system on a metal carrier for the purification of exhaust gases from nitrogen oxides]. *Voprosy himii i himicheskoy tehnologii*, 2, 51-53. [in Russian]
24. Vorozhbiyan, M. I., Pinegin, V. I., Bagrova I. V., & Vekshin, V. A. (2002). Razrabotka metallicheskogo nositelya kataliticheskoy sistemy s zadannymi harakteristikami [Development of a metal carrier of a catalytic system with specified characteristics]. *Visnyk NTU «KhPI»*, 17, 49-52. [in Russian]
25. Pilipenko, A., Pancheva, H., Deineka, V., Vorozhbiyan, R., & Chyrkina, M. (2018). Formation of oxide fuels on VT6 alloy in the conditions of anodial polarization in solutions H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 3(6–93), 33–38. DOI: 10.15587/1729-4061.2018.132521.
26. Vambol, S., Vambol, V., Suchikova, Y., Bogdanov, I., & Kondratenko, O. (2018). Investigation of the porous GaP layers' chemical composition and the quality of the tests carried out. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 86(2), 49–60. DOI: 10.5604/01.3001.0011.8236.
27. Vekshyn, V. A., & Grabovetskaya, E. R. (2019). Kinetics of selective reduction of nitrogen oxides on a cellular platinum catalys. *Voprosy khimii i khimicheskoi tehnologii*, 2, 79-86. DOI: 10.32434/0321-4095-2019-123-2-79-86.