

ОЧИСТКА ГАЗОВ ОТ ОКСИДОВ АЗОТА

ЗАГРЯЗНЕНИЕ ВОЗДУШНОГО БАСЕЙНА ПРОМЫШЛЕННЫМИ ОТХОДАМИ И НЕБЛАГОПРИЯТНЫЕ ПОСЛЕДСТВИЯ ЭТОГО СТАВЯТ ПРОБЛЕМУ СОХРАНЕНИЯ ЧИСТОТЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ В ЧИСЛО ОДНОЙ ИЗ ВАЖНЕЙШИХ. КАКИЕ ТЕХНИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ ДЛЯ ОЧИСТКИ ГАЗОВ ОТ ОКСИДОВ АЗОТА СУЩЕСТВУЮТ СЕГОДНЯ?

AIRBORNE POLLUTION WITH INDUSTRIAL WASTES AND ADVERSE CONSEQUENCES OF THIS PUT FORWARD A PROBLEM OF MAINTAINING NATURAL ENVIRONMENT OF HIGH QUALITY AS ONE THE MOST IMPORTANT. WHAT TECHNICAL SOLUTIONS TO CLEAN GAS OF NITROGEN OXIDE EXIST TODAY?

Ключевые слова: очистка газов, загрязнение атмосферы, газохимические производства, агрегаты производства азотной кислоты, катализаторы.

УДК 66.07



Афанасьев Сергей Васильевич,
кандидат химических наук,
доктор технических наук,
профессор Тольяттинского
государственного университета



Садовников Андрей Александрович,
генеральный директор
ООО «НИАП-Катализатор»



Дульнев Алексей Викторович,
кандидат технических наук,
технический директор
ООО «НИАП-Катализатор»



Обысов Анатолий Васильевич,
ведущий специалист
ООО «НИАП-Катализатор»



Гартман Владимир Леонидович,
кандидат технических наук,
ведущий научный сотрудник
ООО «НИАП-Катализатор»

Одними из наиболее опасных загрязнителей атмосферы являются оксиды азота (NO_x). Наибольшая их концентрация в газовых выбросах наблюдается в отходящих газах производств слабой азотной кислоты и печей риформинга агрегатов аммиака. Применительно к агрегатам производства азотной кислоты типа УКЛ-7 и АК-72 реализована высокотемпературная очистка с использованием палладийсодержащего катализатора АПК-2 и природного газа в качестве восстановителя. Известно, что катализаторы на основе благородных металлов, таких как палладий и платина, обладают уникальными каталитическими свойствами и, прежде всего, высокой активностью и полифункциональностью, однако имеют чрезвычайно высокую стоимость, а при их эксплуатации происходит безвозвратная потеря благородных металлов.

По мнению специалистов, весьма перспективны технические решения, базирующиеся на использовании Ni-Cu и Ni-Cu-Co систем для процесса восстановления NO_x природным газом, отличающиеся фазовым составом, способом приготовления и геометрической формой.

Катализаторы готовят методом пропитки пористых носителей водными растворами нитратов Ni, Cu, Co, Mn и Al [1, 2].

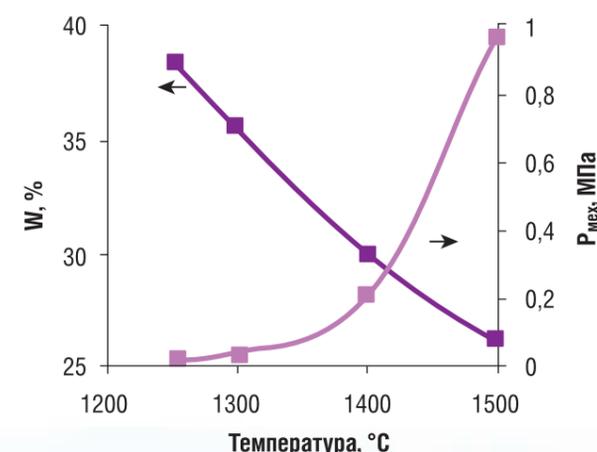
Блочные носители ячеистой структуры получают методом дублирования структуры пенополиуретана (ППУ) со средним диаметром ячейки (d_я) 3,9; 3,0; 2,1; 1,2; 0,7 мм. В соответствии с данным методом на поверхность ППУ наносят керамический шликер (суспензию) и полученную заготовку подвергают термообработке. В качестве дисперсионной среды шликера используют 5%-ный водный раствор поливинилового спирта (ПВС). Для обеспечения устойчивости шликера и хорошего спекания носителей при обжиге предпочтительны порошки со средним диаметром частиц 2,5–3,0 мкм. Оптимальное соотношение твердое/жидкое (т/ж) в шликере составляет 2,4/1.

Данные, полученные методом комплексного термического анализа исходного ППУ, раствора ПВС, а также ППУ, пропитанного шликером, показали, что процесс разложения органических компонентов практически полностью завершается при 640°C.

Для увеличения механической прочности (P_{мех}) носителя, получаемого обжигом глинозема при 1500°C, широко используют сложную спекающую добавку на основе системы оксидов Si, Mn и Cr в суммарном количестве 5,6 % от общей массы керамического порошка.

Пропитку блоков ППУ шликером в большинстве случаев осуществляют до плотности заготовки 0,40–0,42 г/см³. Данная величина подобрана экспериментально, поскольку она позволяет получать носители с четкой структурой, без закупоривания ячеек. После обжига при 1500°C фазовый состав носителя представлен α-Al₂O₃, а также незначительными количествами α-SiO₂, 3Al₂O₃·2SiO₂, MnO·Al₂O₃. При изменении температуры прокаливания от 1200 до 1500°C усадка заготовок на ППУ с d_я = 3,0 мм увеличивается с 11,7 до 18,5%. Плотность всех образцов после обжига при 1500°C варьирует в интервале 0,43±0,06 г/см³. С увеличением d_я ППУ от 0,7 до 3,9 мм P_{мех} носителя уменьшается с 2,1–2,3 МПа до 0,7–0,9 МПа, а водопоглощение (W) падает с 40–44 до 23–25 %.

РИС. 1. Зависимость водопоглощения и механической прочности блочных ячеистых носителей от температуры (d_я ППУ – 3,0 мм)



Резкое возрастание значений P_{мех} (рис. 1) наблюдается в интервале температур 1400–1500°C. При этом W ячеистых носителей находится на достаточно высоком уровне 26–30 %.

Удельная геометрическая поверхность (S_{геом}) носителей (табл. 1), рассчитанная с учетом усадки образцов в соответствии с методикой, в которой используется кубическая модель ячеистых материалов, резко убывает с увеличением d_я, а значения их порозности находятся в пределах 0,80–0,83 %, что хорошо согласуется с экспериментальными данными.

ТАБЛИЦА 1. Расчетные значения S_{геом} образцов блочных ячеистых носителей

d _я исходного ППУ, мм	d _я готового блочного носителя, мм	S _{геом} , М ² /М ³
0,7	0,5	3970
1,2	1,0	1920
2,1	1,8	1290
3,0	2,6	920
3,9	3,5	640

Уменьшение d_я готового носителя приводит к резкому возрастанию газодинамического сопротивления. Так, с изменением d_я от 3,5 до 0,5 мм при скорости течения газа 0,5 м/с перепад давления увеличивается с 520 до 3360 Па/м.

В силу изложенного для изготовления носителей выбран ППУ со средним диаметром ячейки 3,0 мм.

Для приготовления катализаторов очистки отходящих газов были использованы носители катализаторов конверсии природного газа водяным паром марок НИАП-18* и НИАП-03-01**. Носители НИАП-18 и НИАП-03-01 изготавливают методом таблетирования и шликерного литья соответственно, с последующим обжигом при 1450–1500°C. Фазовый состав носителя НИАП-18 представлен α-Al₂O₃ и алюминатами кальция (CaO·6Al₂O₃, CaO·2Al₂O₃), а носителя НИАП-03-01 – только α-Al₂O₃. Результаты исследований основных свойств всех использованных носителей представлены в табл. 2.

* далее – носитель НИАП-18;
** далее – носитель НИАП-03-01.



ТАБЛИЦА 2. Основные характеристики используемых носителей

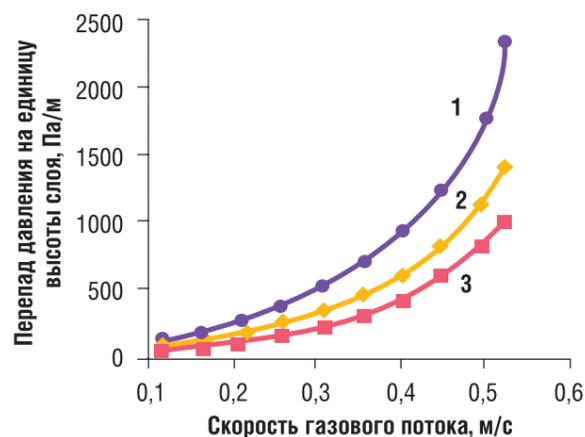
Носитель	НИАП-18	НИАП-03-01	Блочный ячеистый
Форма гранул	кольцо	цилиндр с 7 отверстиями и выпуклыми торцами	блок
Размеры (D×d×h), мм	15,0×6,5×12,5	16,5×(7)3,0×14,0	25,0×25,0×25,0*
Насыпная плотность, кг/л	0,93	0,83	0,40**
Водопоглощение, %	27,3	24,9	25,8
Удельная геометрическая поверхность слоя, м ² /м ³	295	405	920
Порозность слоя, м ³ /м ³	0,50	0,54	0,81***
Механическая прочность, Н/гран.	300	490	140

* средний диаметр ячейки 2,6 мм; ** кажущаяся плотность блока; *** порозность блока

Более низкие значения прочности блочных ячеистых носителей обусловлены их макроструктурой, когда вся нагрузка на грань блока приходится на тонкие перемычки между ячейками. В то же время по показателям порозности и насыпной плотности блочный носитель значительно превосходит остальные исследованные образцы.

Наибольший перепад давления на единицу высоты слоя (рис. 2) имеет носитель НИАП-18, наименьший – блочный ячеистый.

РИС. 2. Зависимость перепада давления на единицу высоты слоя носителей от скорости газового потока: 1 – НИАП-18; 2 – НИАП-03-01; 3 – блочный ячеистый



С целью получения катализаторов с массовым соотношением NiO/CuO = 2,3–3,0, при котором достигается максимум активности, были проведены исследования и определены содержания Ni и Cu, вводимых в носители при одинаковых условиях пропитки растворами нитратов Ni и Cu равной концентрации.

Обнаружено, что при равном количестве пропиток содержание Ni в катализаторах выше концентрации Cu в 1,1–1,2 раза независимо от типа носителя. Повышение суммарной концентрации активных компонентов (C_{NiO+CuO}) в пропиточном растворе способствует росту их содержания в готовых

катализаторах. Наибольшее содержание активных компонентов достигается в образцах полученных пропиткой в растворе с C_{NiO+CuO} = 250 г/л. Используемый пропиточный раствор дополнительно содержал нитрат алюминия в соотношении (NiO+CuO)/Al₂O₃ = 7. Дальнейшее увеличение концентрации активных компонентов нежелательно в связи с возможностью кристаллизации солей и выпадения осадка при пониженных температурах.

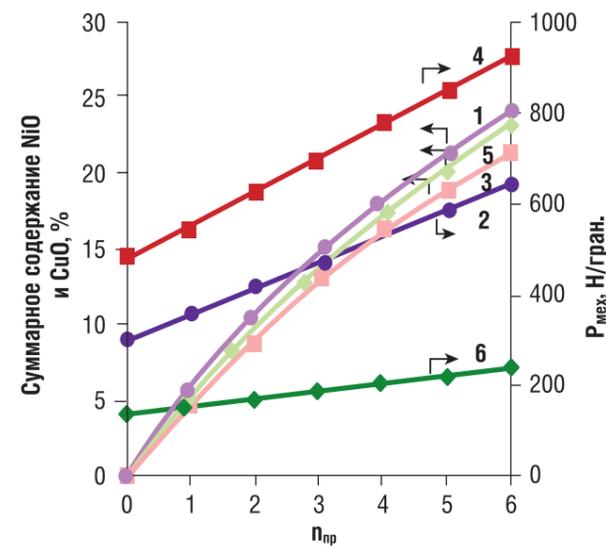
Увеличение температуры (t_{пр}) и времени (τ_{пр}) пропитки приводит к некоторому росту концентрации NiO и CuO и снижению значений R_{мех} катализаторов. Так, например, с ростом t_{пр} с 20 до 80°C суммарное содержание NiO и CuO в носителе НИАП-18 увеличивается с 5,7 до 6,1%, а увеличение τ_{пр} с одной до 120 минут приводит к повышению концентрации с 4,5 до 6,2%. Несколько меньшее влияние t_{пр} и τ_{пр} наблюдается для блочного ячеистого носителя и носителя НИАП-03-01, что обуславливается геометрической формой данных носителей.

При увеличении t_{пр} с 20 до 80°C прочность образцов на носителе НИАП-18 падает с 380 до 350 Н/гран., на носителе НИАП-03-01 с 580 до 540 Н/гран., а для образцов на ячеистом носителе с 185 до 155 Н/гран. Подобный характер наблюдается и для зависимости R_{мех} от τ_{пр}. Такое изменение R_{мех} происходит, по-видимому, вследствие воздействия агрессивной среды, которой является пропиточный раствор.

Полученные данные позволили установить оптимальные условия пропитки (t_{пр} = 50°C, τ_{пр} = 1 час), позволяющие получать катализаторы с достаточным содержанием активных компонентов и R_{мех}. Продолжительность процесса выбрана также из соображения необходимости обеспечения максимальной однородности распределения активных компонентов при пропитке больших объемов носителей в промышленных условиях.

Температура прокаливания пропитанных носителей (400°C) была выбрана путем анализа дериватограмм исходных гидратов нитратов Ni, Cu и Al, а также одно- и двухкомпонентных композиций этих солей, нанесенных на носители. Характер разложения нитратов Ni и Cu в двухкомпонентных каталитических системах практически не отличается от разложения этих нитратов в однокомпонентных системах.

РИС. 3. Зависимость суммарного содержания активных компонентов в катализаторе и его механической прочности от числа пропиток ппр (температура 50°C, продолжительность 60 мин) носителей: 1, 2 – НИАП-18; 3, 4 – НИАП-03-01; 5, 6 – блочный ячеистый



С увеличением числа пропиток (n_{пр}) возрастает суммарная концентрация NiO и CuO и R_{мех} (рис. 3).

Суммарное содержание NiO и CuO после шести пропиток достигает 23,0% в блочном ячеистом носителе, 21,5% в НИАП-03-01 и 24,0% в НИАП-18. Подобная разница обусловлена различием значений W носителей. Рост R_{мех} с увеличением n_{пр} можно объяснить с точки зрения физико-химической теории дисперсных пористых тел П.А. Ребиндера,

согласно которой каркас носителя выполняет роль кристаллической фазы, а оксиды Cu и Ni, находящиеся в порах носителя, – дисперсной фазы, противостоящей упругим деформациям. В соответствии с этим, чем больше активного компонента будет введено в носитель, тем большей величины может достигнуть R_{мех} катализатора.

Для выявления сущности процессов, протекающих при формировании катализаторов, были исследованы образцы № 1–6 (табл. 3).

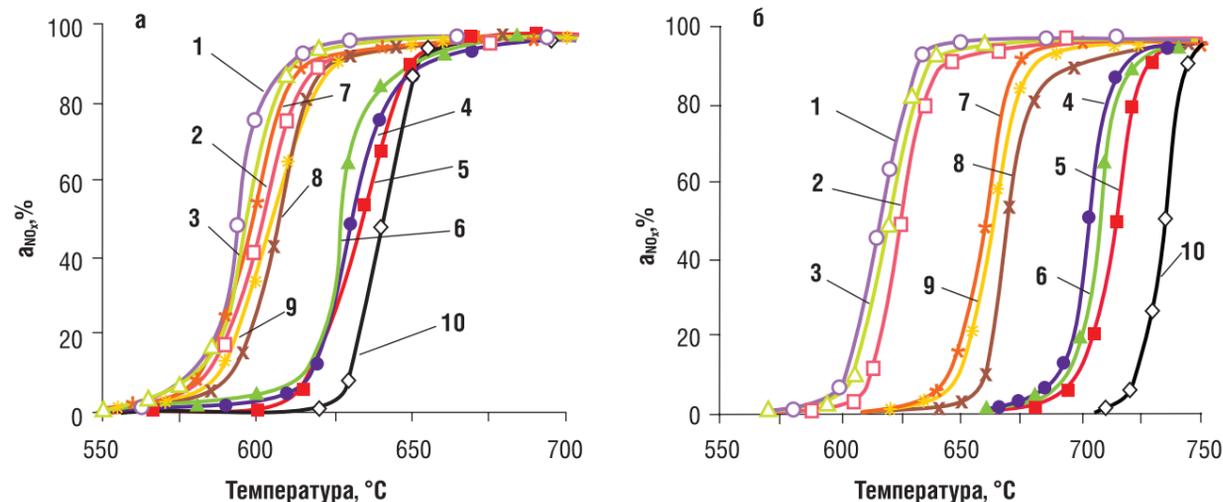
Образцы № 5 получали последовательной пропиткой носителей в растворах нитратов Al, Ni и Cu с промежуточным прокаливанием. В качестве объекта сравнения была исследована механическая смесь носителя НИАП-03-01 и оксидов Ni, Cu и Al (№ 6).

Проведенные исследования позволили установить, что изменение условий приготовления катализаторов (t_{пр}, τ_{пр}, n_{пр}, C_{NiO+CuO}) не оказывает влияния на рентгенографические характеристики активной фазы катализаторов. Размер кристаллитов NiO и CuO в образцах № 1 и 2 находится на уровне 260–310 Å. Размер кристаллитов NiO в образцах № 3 и 5 несколько ниже, чем в образце № 4, не содержащем Al. На дифрактограммах систем № 3 и 4 дифракционные линии CuO отсутствуют. В образцах № 1 и 5 значение параметра кристаллической решетки (a₀) NiO близко к табличному значению (a_{0NiO} = 4,177 Å). Такие же показатели наблюдались и для никелевых систем с добавкой алюминия. В то же время для образцов № 3 и 4 значение параметра a₀ (4,188–4,194 Å) сильно отличается от табличного параметра кристаллической решетки NiO. Искажение a₀ свидетельствует о внедрении CuO в кристаллическую решетку NiO, в результате чего образуется оксидный NiO-CuO твердый раствор.

ТАБЛИЦА 3. Основные характеристики разработанных катализаторов

№ образца	Пропитка	Носитель	Концентрация, %		Суд, м ² /г	Насыпная плотность, г/см ³
			NiO	CuO		
1	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	НИАП-18	15,0	–	20	1,07
		НИАП-03-01	13,2	–	12	0,94
		блочный ячеистый	13,8	–	7	0,46
2	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	НИАП-18	–	14,8	19	1,06
		НИАП-03-01	–	13,0	13	0,94
		блочный ячеистый	–	13,7	6	0,45
3	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O, Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O, Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	НИАП-18	11,3	4,0	36	1,07
		НИАП-03-01	9,8	3,3	20	0,95
		блочный ячеистый	10,2	3,6	14	0,47
4	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O, Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	НИАП-18	13,5	4,8	19	1,10
		НИАП-03-01	11,7	3,9	12	0,98
		блочный ячеистый	12,3	4,3	7	0,50
5	Последовательная: Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O, Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O, Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	НИАП-18	11,1	3,9	35	1,06
		НИАП-03-01	9,6	3,3	19	0,96
		блочный ячеистый	10,1	3,6	12	0,47
6	Механическая смесь		12,0	4,1	–	–

РИС. 4. Зависимость степени превращения NO_x от температуры на исходных образцах катализаторов (а) и образцах, подвергнутых выдержке в реакционной смеси при 800°C в течение 2 часов (б)



Образцы № 3 на носителях: 1 – NИАП-18, 2 – NИАП-03-01, 3 – блочный ячеистый.
 Образцы № 4 на носителях: 4 – NИАП-18, 5 – NИАП-03-01, 6 – блочный ячеистый.
 Образцы № 5 на носителях: 7 – NИАП-18, 8 – NИАП-03-01, 9 – блочный ячеистый; 10 – механическая смесь

Процесс восстановления никелевых систем начинается при температуре 280–300°C и достигает максимальной скорости при температуре 340–390°C. В случае нанесенного оксида меди он протекает в более низкотемпературной области (180–300°C). Температуры максимумов эффектов восстановления NiO и CuO уменьшаются в ряду систем на носителях NИАП-18 > NИАП-03-01 > блочный носитель.

Восстановление систем № 3 и 4 характеризуется наличием одного ярко выраженного максимума на кривых ТПВ, для Ni-Cu-Al систем при 180–210°C, а для Ni-Cu 210–240°C. В то же время кривые восстановления образцов № 5 и 6 имеют два ярко выраженных максимума в интервале температур 170–210°C и 300–340°C. Первый температурный интервал характерен для восстановления CuO, второй – NiO. Такое различие в характере восстановления систем подтверждает наличие оксидного NiO-CuO твердого раствора в образцах № 3 и 4, в которых после восстановления зафиксирована фаза Ni с сильно искаженным параметром кристаллической решетки ($a_0 = 3,541-3,546 \text{ \AA}$), который занимает промежуточное положение между $a_0\text{Ni} = 3,524 \text{ \AA}$ и $a_0\text{Cu} = 3,615 \text{ \AA}$. Эти данные свидетельствуют о переходе оксидного NiO-CuO твердого раствора в процессе восстановления в Ni-Cu твердый раствор. Размер кристаллитов для систем № 3, полученных с введением в пропиточный раствор нитрата Al, составляет 170–210 Å, а для систем № 4 – 230–330 Å. Исследования каталитической активности систем № 1 показали, что даже при 800°C степень превращения NO_x не превышает 20–30%. Температура достижения 50%-ной степени превращения NO_x (t_{50}) на образцах № 2 очень высока и находится на уровне 730–750°C. В интервале температур 660–750°C активность образцов № 3–6 практически одинакова (рис. 4).

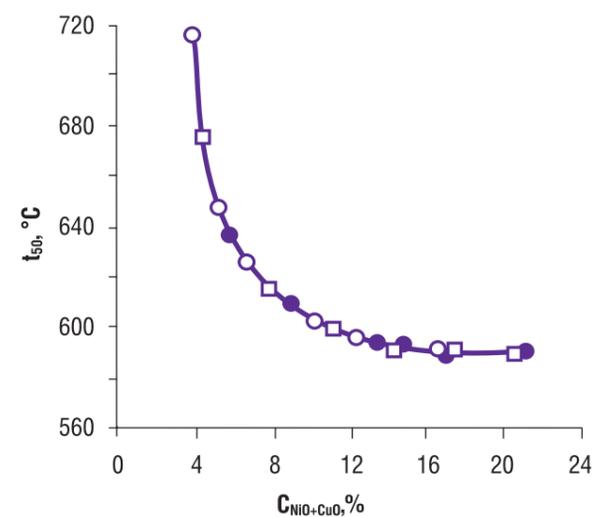
Остаточное содержание NO_x в очищенном газе составляет 0,002–0,003%. Данные показатели находятся примерно на одном уровне с показателями,

достигаемыми на катализаторе АПК-2. Введение никеля в медную систему привело к тому, что t_{50} для систем № 4 (рис. 4а, кривые 4–6) снизилась до 620–630°C. Этот факт свидетельствует о синергетическом эффекте при совместном присутствии Ni и Cu в катализаторах. Для образцов № 3 (рис. 4а, кривые 1–3) и № 5 (рис. 4а, кривые 7–9), t_{50} находится примерно на одном уровне и составляет 595–610°C, что несколько выше этой величины для АПК-2, определенной в аналогичных условиях (510°C).

Термообработка в токе реакционной смеси при 800°C с выдержкой при данной температуре в течение 2 часов (рис. 4б) приводит к тому, что t_{50} для образцов № 4 повысилась на 75–85°C, для № 5 – на 60–70°C, а для механической смеси на 100°C. Наименьшее повышение t_{50} (15–20°C) наблюдается для систем № 3. Термостабильность данных катализаторов объясняется как стабилизирующим действием оксида Al, так и устойчивостью Ni-Cu твердого раствора к рекристаллизации, о чем свидетельствует величина дисперсности активных компонентов ($L_{\text{NiO-CuO}} = 270-290 \text{ \AA}$). В образцах № 5 не происходит образование Ni-Cu твердого раствора, что приводит к большему снижению активности после перегрева. Повторение циклов нагрева катализаторов в реакционной смеси при 800°C, а также увеличение времени их выдержки в данных условиях не приводит к дальнейшему падению активности. В дальнейших исследованиях использовали метод приготовления катализаторов, заключающийся в пропитке носителей по водопоглощению водным раствором смеси нитратных солей Ni, Cu и Al.

Влияние суммарной концентрации NiO и CuO в катализаторах на их каталитическую активность (рис. 5) позволяют рекомендовать для практического использования катализаторы с содержанием активных компонентов в пределах 12–16%. В условиях лабораторных испытаний активность катализаторов практически не зависит от свойств носителей.

РИС. 5. Зависимость t_{50} от суммарного содержания активных компонентов в носителях: ● – NИАП-18; ○ – NИАП-03-01; □ – блочный ячеистый



Увеличение объемной скорости газового потока и исходной концентрации NO_x приводит к смещению температур осуществления процесса в более высокотемпературную область (рис. 6). Кажущаяся энергия активации восстановления NO_x, рассчитанная по экспериментальным данным, для катализаторов на всех носителях находится примерно на одном уровне и составляет $155 \pm 5 \text{ кДж/моль}$.

Экспериментальные данные, полученные в ходе исследований, были использованы для отработки промышленной технологии производства катализаторов, получивших наименования NИАП-15-12 (носитель NИАП-03-01), NИАП-15-13 (NИАП-18), и разработки технических условий (ТУ 113-03-00209510-98-2003).

На оборудовании катализаторного производства Новомосковского института азотной промышленности изготовлены опытно-промышленные, а также

промышленные партии катализаторов NИАП-15-12 и NИАП-15-13 в количестве двух и четырех тонн соответственно, которые в январе 2004 г. были загружены в реакторы каталитической очистки двух агрегатов УКЛ-7-76 производства слабой азотной кислоты ООО «Менделеевсказот». В качестве лобового слоя, снижающего температуру «зажигания» процесса, использовали отработанный катализатор АПК-2 в количестве 15–18% от общей массы загрузки реактора каталитической очистки. При нагрузках агрегатов по аммиаку 4900–6000 нм³/ч, исходной концентрации NO_x в отходящих газах 0,08–0,11% об. и соотношении CH₄/O₂ 0,5–0,6 обеспечивалась очистка от NO_x до остаточной концентрации 0,002–0,003% об. при регламентной норме не более 0,005% об. Содержание СО в очищенных газах не превышало 0,04% об. при норме не более 0,15% об. После нескольких лет эксплуатации разработанных катализаторов изменений в показателях очистки не наблюдалось.

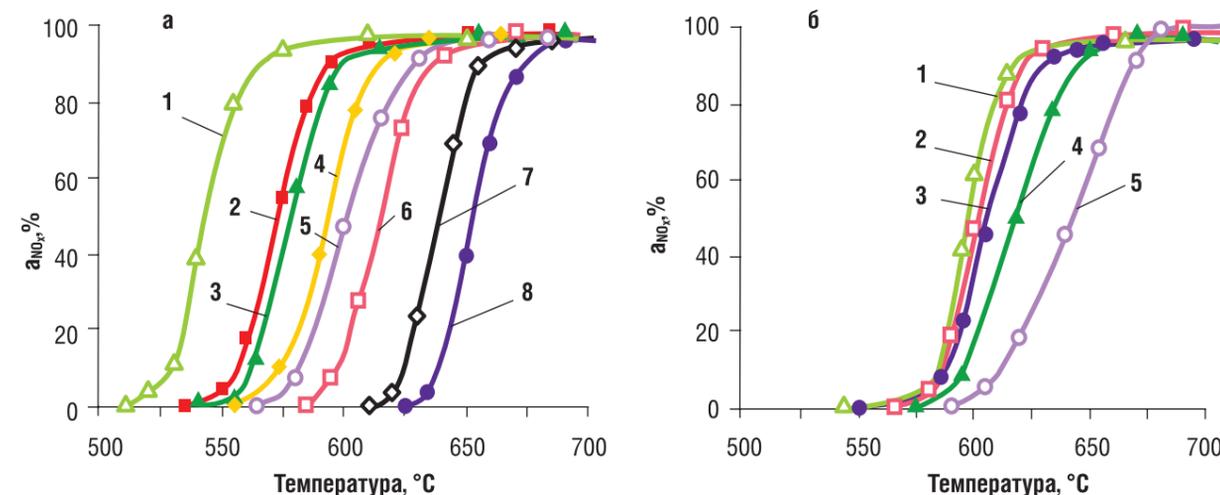
Добавки Со и Мп в Ni-Cu каталитическую систему осуществляются с целью снижения температуры процесса восстановления NO_x.

При выборе концентраций компонентов, входящих в состав пропиточного раствора, установлено, что при идентичных условиях пропитки ($t_{\text{пр}}$, $\tau_{\text{пр}}$, $\rho_{\text{пр}}$, С) однокомпонентными растворами нитратов никеля, меди, кобальта и марганца содержание в носителях активных компонентов убывает в ряду Со > Мп > Ni > Си.

Исследования фазового состава Мп- и Со-содержащих Ni-Cu катализаторов показали, что в отличие от Ni-Cu и Ni-Cu-Mn систем, в которых активные компоненты присутствуют только в виде фазы NiO с искаженным параметром решетки, на дифрактограммах Ni-Cu-Co катализаторов зафиксирована фаза NiO с искаженным параметром решетки, а также линии CuO небольшой интенсивности.

Максимумы на кривых ТПВ для Ni-Cu-Mn систем лежат в интервале температур 190–240°C, который

РИС. 6. Зависимость степени превращения оксидов азота на никельмедь-алюминиевом катализаторе на носителе NИАП-03-01 от температуры процесса



а) при различных объемных скоростях (ч⁻¹): 1 – 3000; 2 – 5000; 3 – 7000; 4 – 10000; 5 – 15000; 6 – 20000; 7 – 30000; 8 – 50000
 б) при различных начальных концентрациях NO_x (% об.): 1 – 0,05; 2 – 0,11; 3 – 0,20; 4 – 0,38; 5 – 0,82

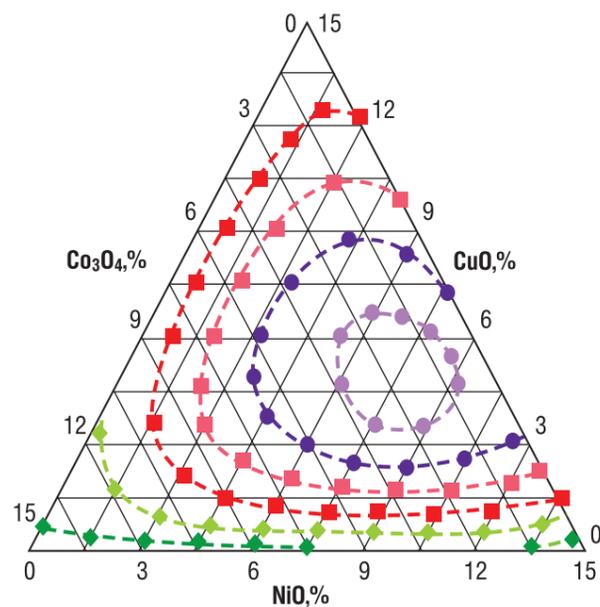
также характерен и для Ni-Cu систем. Несколько более сложный характер восстановления Ni-Cu-Co систем обусловлен, по-видимому, тем, что Co_3O_4 частично вытесняет CuO из твердого раствора NiO-CuO и восстановление свободного CuO до Cu и твердого раствора NiO-CuO-CoO до твердого раствора Ni-Cu-Co протекает раздельно. В Ni-Cu-Mn системах продуктом восстановления является твердый раствор Ni-Cu, а MnO_2 восстанавливается до MnO. Дисперсность твердых растворов в многокомпонентных системах находится практически на одном уровне 150–190°.

При температурах более 640°C активность Ni-Cu-Co и Ni-Cu-Mn катализаторов находится практически на одном уровне. Остаточное содержание NO_x в очищенном газе при этом составляет 0,002–0,003 % об. Максимальную активность при пониженных температурах имеют Ni-Cu-Co образцы. Для данных катализаторов t_{50} составляет 580–585°C. Активность Ni-Cu и Ni-Cu-Mn систем практически одинакова ($t_{50} = 595–605°C$). Таким образом, добавка Co позволяет увеличить активность исследуемых Ni-Cu катализаторов. В то же время Mn в данных условиях не оказывает влияния на каталитическую активность.

Оптимизацию химического состава Ni-Cu-Co катализаторов проводят по показателю t_{50} с использованием симплекс-решетчатого метода математического планирования эксперимента.

В качестве аппроксимирующей модели был выбран полином третьего порядка, адекватность которой проверялась по критерию Стьюдента t. Для всех контрольных точек и точек матрицы планирования значения t-критерия для уровня значимости $p = 0,025$ не превышает 2,26, что не превосходит соответствующего критического значения $t_{0,025; 16} = 2,52$.

РИС. 7. Диаграмма состав- t_{50} для каталитической системы NiO-CuO- Co_3O_4 на носителе НИАП-03-01



Изолинии значений температур достижения 50%-ной степени превращения оксидов азота: $t_{50} = 580°C$; $t_{50} = 620°C$; $t_{50} = 660°C$; $t_{50} = 700°C$; $t_{50} = 740°C$; $t_{50} = 780°C$

По полученным данным была построена диаграмма «состав- t_{50} » (рис. 7), которая свидетельствует о том, что зависимость t_{50} от состава каталитической системы носит экстремальный характер.

Наименьшая активность характерна для однокомпонентных Ni и Co систем. Увеличение активности катализаторов наблюдается при перемещении в область уменьшения концентрации Co_3O_4 до 1,0–4,0 % и соотношении NiO/CuO от 0,6 до 1,5 %. Высокую активность ($t_{50} = 595–600°C$) имеют также двухкомпонентные Ni-Cu системы с соотношением компонентов NiO/CuO = 2,0–2,8. Область оптимальных составов каталитической системы, для которой t_{50} имеет минимальное значение (570–580°C), характеризуется следующими концентрациями компонентов (% мас.): NiO – 6,0–9,0; CuO – 3,5–6,5; Co_3O_4 – 1,5–4,0.

Таким образом, введение оксида Co в Ni-Cu систему в соответствии с оптимальным соотношением компонентов позволило снизить t_{50} на 25–30°C по сравнению с Ni-Cu катализаторами.

Ni-Cu-Co катализаторы на носителях НИАП-03-01 и НИАП-18 получили наименования НИАП-15-12K и НИАП-15-13K соответственно (извещение №1 к ТУ 113-03-00209510-98-2003). Их высокая активность была подтверждена экспериментально в лабораторных и промышленных условиях.

С целью очистки дымовых газов аммиачного производства от оксидов азота авторами [3–6] разработан оригинальный способ, схема которого представлена на рис. 8.

Поток очищаемых газов смешивается с воздухом и аммиакосодержащим восстановительным компонентом (АСВК), в качестве которого используют танковые газы производства аммиака, а селективное каталитическое восстановление осуществляют в реакторе при температуре 250–450°C на катализаторе блочного типа.

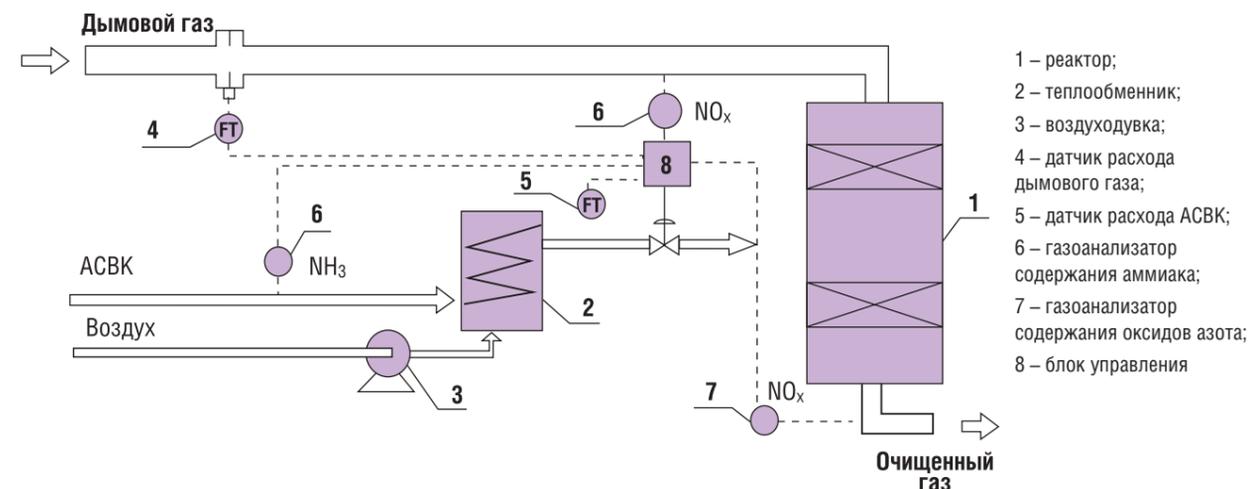
В отличие от известных методов очистки дымовых газов от оксидов азота предусмотрено их смешения с воздухом и аммиакосодержащим восстановительным компонентом, в качестве которого взяты танковые газы производства аммиака состава, % об.:

аммиак	20 – 30
метан	18 – 24
водород	25 – 35
аргон	3,8 – 4,8
азот	остальное

а селективное каталитическое восстановление оксидов азота дымовых газов проводят в реакторе при температуре 250–350°C на вольфрам-ванадиевом оксидном катализаторе.

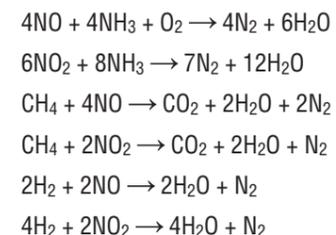
Эффективность удаления NO_x на данном катализаторе может достигать 90% и более с проскоком аммиака ниже 50 ppm, в то время как некаталитические методы обеспечивают гораздо меньшую степень очистки, а проскок аммиака с трудом может быть отрегулирован на приемлемом уровне.

РИС. 8. Принципиальная схема очистки дымовых газов от оксидов азота



Важно отметить, что в случае предлагаемого способа очистки наряду с аммиаком оксиды азота взаимодействуют и с другими компонентами восстановительной системы, в частности с водородом и метаном.

При этом протекают каталитические химические реакции, конечными продуктами которых являются азот, вода и двуокись углерода.



Также найдено, что при полном окислении аммиака, метана и водорода потенциальный рост температуры в зоне реакции составляет 5–10°C.

В соответствии с приведенной схемой дымовые газы с трубчатых печей, содержащие

O_2	6,2–8,2 % об.
H_2O	10,0–13,0 % об.
NO_x	200–700 мг/м ³
CO_2	4,9–6,9 % об.
CO	70–150 мг/м ³
SO_2	4,9–11,3 мг/м ³
N_2	остальное

и имеющие температуру 290–300°C, смешиваются с воздухом и подогретым до этой же температуры АСВК вышеуказанного состава и направляются в реактор селективного каталитического восстановления. Выбранная температура является оптимальной, так как при ее снижении возможно

образование смеси нитрита и нитрата аммония, а в случае более высокой – снизится селективность работы катализатора.

Необходимое массовое соотношение между оксидами азота в дымовых газах и аммиаком в аммиакосодержащем восстановительном компоненте регулируется датчиками расхода, а также газоанализаторами содержания аммиака и оксидов азота, выведенными на блок управления установки. Объем реакторного блока и масса катализатора рассчитываются, исходя из количества очищаемых дымовых газов. Расход воздуха преимущественно зависит от содержания монооксида азота в дымовых газах и достигается с помощью воздушной подушки.

К достоинствам предлагаемого способа следует отнести тот факт, что степень очистки нитрозных газов регулируется скоростью их подачи в зону реакции и объемным соотношением дымовые газы: аммиакосодержащий восстановительный компонент. ●

Литература

- Дульнев А.В., Ефремов В.Н., Обысов М.А. и др. Исследование Ni-Cu катализаторов нанесенного типа, полученных с применением керамических носителей // Журнал прикладной химии. – 2004. – Т. 77, № 9. – С. 1501–1509.
- Дульнев А.В., Ефремов В.Н., Обысов М.А. и др. Нанесенные никель-медные катализаторы очистки газовых выбросов производств азотной кислоты от оксидов азота // Катализ в промышленности. – 2005. № 3. – С. 26–32.
- Пат. РФ № 2296000, МПК В 01 D 53/56, В 01 D 53/86, В 01 J 23/16. Способ очистки дымовых газов от оксидов азота. /Афанасьев С.В., Махлай В.Н., Буданов Ю.Н. и др.
- Афанасьев С.В., Трифионов К.И. Физико-химические процессы в техносфере. Учебник. / Самара. Изд-во Сам. научн. центра РАН. – 2014. – 195 с.
- Афанасьев С.В., Шевченко Ю.Н. Аппараты для нейтрализации газовых выбросов, содержащих формальдегид и оксиды азота / Материалы междунаучно-практ. конф. «Нефтегазопереработка-2017». Уфа, 23 мая 2017 г. ГУП Институт нефтепереработки РБ – 2017. – С. 93–94.
- Афанасьев С.В., Сергеев С.П. Катализаторы и аппараты для нейтрализации формальдегидсодержащих газовых выбросов. Тезисы докл. Всеросс. Научн. конф. «Переработка углеводородного сырья. Комплексные решения (Левинтерские чтения). 03–05 ноября 2016 г. / Самара. СамГТУ. – 2016. – С. 19–20.

KEYWORDS: purification of gases, air pollution, chemical production, machinery production of nitric acid, catalysts.