

УДК 621.43:66.074.3

ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНОСТИ ПРОМЫШЛЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССАХ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ГАЗОВ

Ю.В. Иванова, Р.И. Кузьмина, А.В. Кожахина

Саратовский государственный университет,
кафедра химической технологии нефти и газа
E-mail: IvanovaJV@yandex.ru

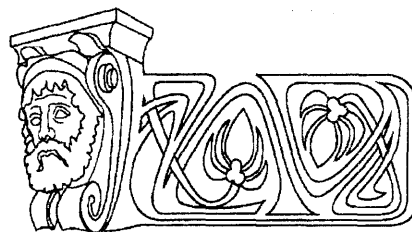
Исследованы промышленные металлоцементные катализаторы НКО-2-3, ГТТ, НТК-10-2. Изучена каталитическая активность металлоцементных катализаторов нейтрализации газовых выбросов в условиях окислительно-восстановительной активации при 350 °С.

A Study of the Activity of Commercial Catalysts in Gas Purification Processes

U.V. Ivanova, R.I. Kuzmina, A.V. Kozakhina

Industrial metal-cement catalyst NKO-2-3, GTT, NTK-10-2 is investigated. Catalytic activity of metal-cement catalysts for flue gases neutralization under oxidation and reduction activation at 350 °C is studied.

Все больший интерес привлекают к себе выпускаемые промышленностью металлоцементные катализаторы, так как существует возможность их использования для новых, ранее не проводимых в их присутствии реакций. Оксидные металлоцементные катализаторы отличаются высокой механической прочностью, термостабильностью, жаростойкостью и устойчивостью к закоксовыванию.



В работе исследована серия промышленных металлоцементных катализаторов (табл. 1, образцы 1–4) [1] и образцов лабораторного приготовления (табл. 1, образцы 5–10). Из промышленных катализаторов изучены металлоцементные системы, содержащие оксиды алюминия, кальция, меди, никеля, цинка и марганца, марок: ГТТ, НКО 2-3, НТК-10-2 ФМ, НТК-10-2 ФМ (У) изготовленные в Новомосковском институте азотной промышленности (НИАП) [2] (табл. 2).

Одной из особенностей цемента, способствующих их применению в катализе, является высокая механическая прочность. Эффективность как низко-, так и высокотемпературных процессов зависит от термостабильности гетерогенных катализаторов, а жаростойкость и устойчивость к закоксовыванию – одно из неотъемлемых свойств глиноземистого цемента [3, 4]. Важная роль но-



Таблица 1

Состав и методы приготовления катализаторов комплексной очистки газов от оксидов азота, монооксида углерода и углеводородов

№	Катализатор	Состав, мас. %	Метод приготовления
1	НКО-2-3	CuO; NiO; Al ₂ O ₃ ; CaO	Промышленные металлоцементные катализаторы
2	ГТТ	CuO; NiO; MnO; Al ₂ O ₃ ; CaO;	
3	НТК-10-2 ФМ	CuO; ZnO; CaO; Al ₂ O ₃	
4	НТК-10-2 ФМ (У)	CuO; ZnO; CaO; Al ₂ O ₃	
5	Cu/ГТТ	Cu – 4,0; ГТТ – 96,0	Пропитка раствором ацетата меди
6	Cu/ГТТ	Cu – 4,0; ГТТ – 96,0	Электрохимическое нанесение меди
7	Cu/ГТТ	Cu – 4,0; ГТТ – 96,0	Высоковольтный короткоимпульсный электрический разряд
8	Ni/ФНС-5	Ni – 5,0; ФНС-5 – 95,0	Пропитка раствором нитрата никеля
9	Cu/ФНС-5	Cu – 5,0; ФНС-5 – 95,0	Пропитка раствором ацетата меди
10	Cu/ФНС-5	Cu – 5,0; ФНС-5 – 95,0	Электрохимическое нанесение меди

Таблица 2

Физико-химические характеристики металлоцементных катализаторов

№	Катализатор	Механическая прочность, МПа	Удельная поверхность, м ² /г
1	ГТТ	35–40	92
2	НКО 2-3	35–55	168
3	НТК-10-2 ФМ	40–60	25
4	НТК-10-2 ФМ (У)	40–60	38

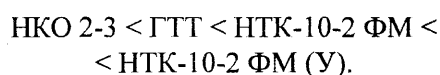
сителя в создании гетерогенных контактов [5] предопределяет необходимость изучения текстуры алюмокальциевых сорбентов и разработки носителей с развитой и регулируемой поверхностью. Наконец, использованию цемента в катализе способствует стремление совместить высокую активность каталитических систем с экологической чистотой и безотходностью способов их получения.

Скрининг активности многокомпонентных металлоцементных катализаторов, применяемых в химической промышленности, проведен в интервале температур 250–550°C при объемных скоростях (V_{06}) очищаемого газа 1000–5000 ч⁻¹. В качестве модельных были использованы газовые смеси, соответ-

ствующие составу отходящих газов в процессе горения углеводородов, включающих, об. %: оксидов азота – 0,4–1,5; монооксида углерода – 0,6–1,7; кислорода – 0,1–2,0.

На основании анализа исходного и полученного газа в каждом опыте рассчитывали глубину превращения исходных веществ модельной смеси и селективность реакции по основным направлениям.

Полученные результаты позволили выявить следующий ряд активности катализаторов в процессе комплексной очистки газовых выбросов от NO_x и CO:



Оптимальный температурный интервал эффективной работы оксидных катализаторов составляет $T = 350\text{--}550^\circ\text{C}$.

Все катализаторы подвергались предварительной термической обработке контакта перед опытом в восстановительной (водород) и окислительной среде (воздух) при $T = 350^\circ\text{C}$ в течение 2,5 ч.

Полученные результаты указывают на преимущество восстановительной активации металлоцементных катализаторов комплексной очистки газов. Окислительная термообработка приводит к снижению степени конверсии NO_x. Данный факт свидетельствует о том, что в среде водорода на поверхности катализатора формируются центры, активные в окислительно-восстановительном превращении оксидов азота и углерода.

Детальное исследование активности катализатора ГТТ, показало, что при $T = 250^\circ\text{C}$ и времени контакта $\tau = 3,6$ с степень восстановления NO_x достигает лишь 70%.

С целью повышения активности катализатора контакт модифицировался медью в количестве 4 мас. % различными методами: пропиткой в растворе ацетата меди, электролизом и воздействием высоковольтного короткоимпульсного электрического разряда на стадии пропитки носителя.

Показано (рис. 1, а, б), что нанесение меди методом пропитки приводит к незначительному повышению активности катализатора в реакциях очистки газов. Катализатор ГТТ, электрохимически модифицированный

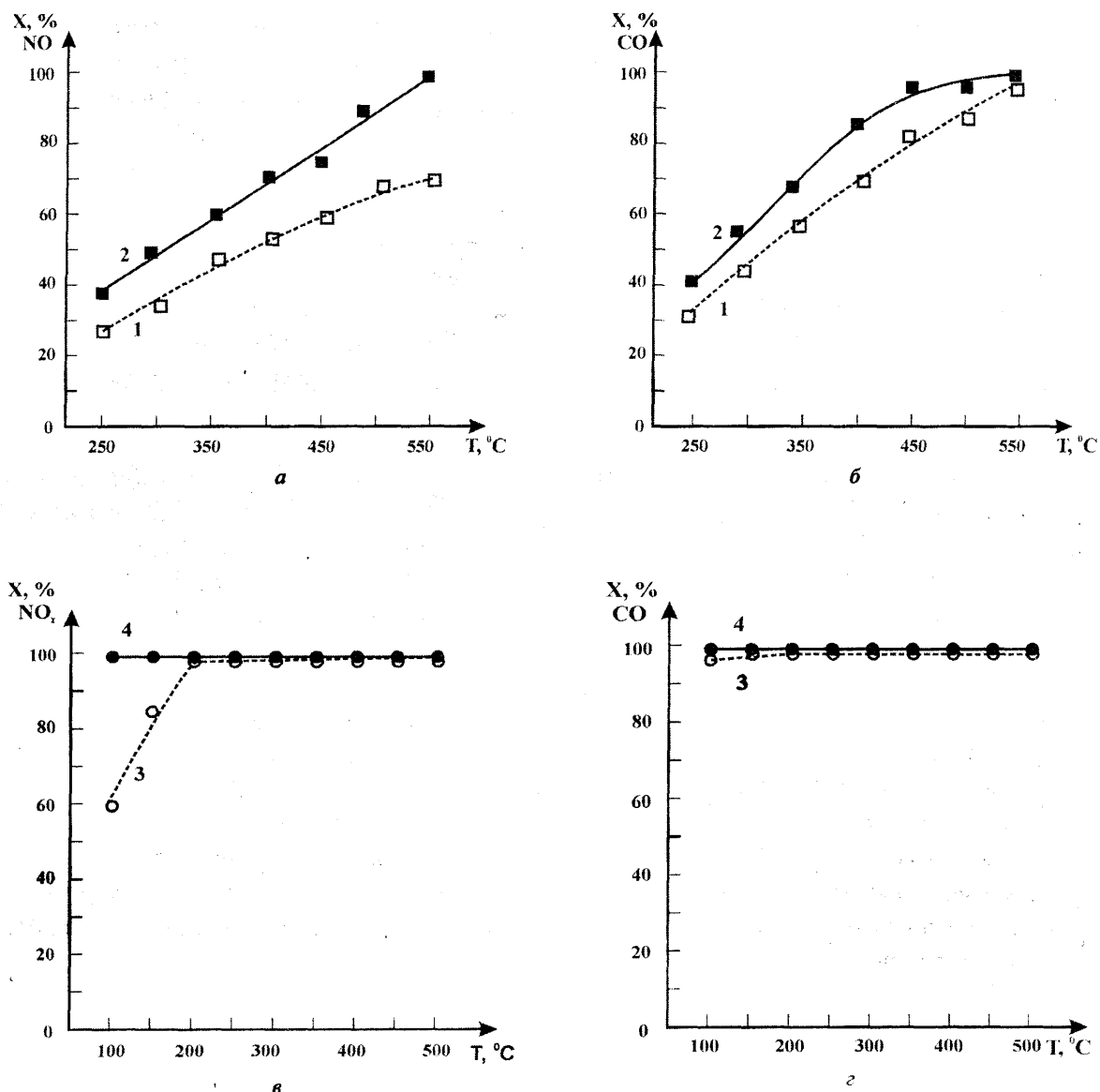


Рис. 1. Активность катализаторов в зависимости от температуры и способа модифицирования: 1 – ГТТ; 2 – Cu/ГТТ (пропитка); 3 – Cu/ГТТ (электролиз); 4 – Cu/ГТТ (ВКЭР); $V_{\text{об}} = 5000 \text{ ч}^{-1}$

медью, проявил высокую активность и селективность в изученных условиях. При $T = 100^\circ\text{C}$ Cu/ГТТ (электролиз) обеспечивает следующие степени превращения: CO – 98%, NO_x – 60%.

Введение в исходную модельную смесь 1,5 об.% метана, который может присутствовать в отходящих газах процессов горения, приводит к снижению активности катализатора по отношению к NO_x и CO в интервале температур $T = 100\text{--}400^\circ\text{C}$. Окисление метана начинается только с 450°C , а при $T = 550^\circ\text{C}$ достигает 37%. В результате реакции окси-

дов азота и метана увеличивается содержание CO_2 в смеси.

Модифицирование с помощью высоковольтного короткоимпульсного электрического разряда позволяет создать катализатор, эффективный при низких температурах ($T = 100\text{--}200^\circ\text{C}$) и $\tau = 0,7 \text{ с}$, что особенно важно для обезвреживания отходящих газов автотранспорта, так как большое количество оксидов азота и углерода (II) выбрасывается при малой нагрузке двигателя именно в этом интервале температур. Разработанный Cu/ГТТ (ВКЭР)-катализатор превосходит по актив-



ности модифицированный медью металлоцементный контакт, полученный традиционным нанесением металла и электролизом (рис. 1, в, г).

В последние годы предпочтение отдается блочным металлическим катализаторам, которым свойственны высокая теплопроводность, механическая прочность, устойчивость к перепаду температур и низкое газодинамическое сопротивление.

В качестве подложки катализатора для очистки газов исследован промышленный пористый материал ФНС-5 следующего состава, мас. %: Fe – 67,3; Cr – 16,7; Ni – 16,0 с размером фильтрационных пор 5 мкм. Методом ртутной порометрии показано, что порошковый прокат стали ФНС-5 является многоуровневой пористой структурой, включающей до 25% пор размером 0,2–0,4 мкм, 40% – 0,4–1,0 мкм, 15% – 1,0–2,0 мкм и 20% – поры размером 2,0–3,3 мкм.

В результате эксперимента установлено, что катализаторы Cu/ФНС-5 и Ni/ФНС-5 (пропитка) после высокотемпературной (650°C) окислительной предварительной обработки проявляют более высокую активность в процессе комплексной очистки газов, чем после

восстановительной или окислительной при 350°C обработки. Степень превращения оксидов азота и углерода (II) увеличивается с ростом температуры и при $T = 550^\circ\text{C}$ достигает на Cu/ФНС-5 (пропитка) – $X_{\text{NO}} = 96$, $X_{\text{CO}} = 100\%$, а на Ni/ФНС-5 (пропитка) – $X_{\text{NO}} = 99$, $X_{\text{CO}} = 95\%$ (рис. 2).

Катализатор, модифицированный медью, практически всегда проявляет более высокую степень конверсии, чем модифицированный никелем. В связи с этим в дальнейшем исследовании модифицирующей добавкой являлась медь, которая наносилась на ФНС-5 с помощью электролиза в количестве 5,0 мас. % (см. табл. 1). Катализатор Cu/ФНС-5 (электролиз) обеспечивает полную конверсию NO_x и CO в интервале $T = 350\text{--}550^\circ\text{C}$.

Сравнение активности катализаторов серии ГТТ и ФНС-5 (рис. 3) показало преимущество новых методов модифицирования каталитических систем (электролиз, ВКЭР) в сравнении с традиционным методом пропитки.

Установлено, что активность чистометаллических катализаторов, модифицированных медью и никелем, в отличие от металлоцементных, возрастает после окислительной активации, проведенной при 650°C.

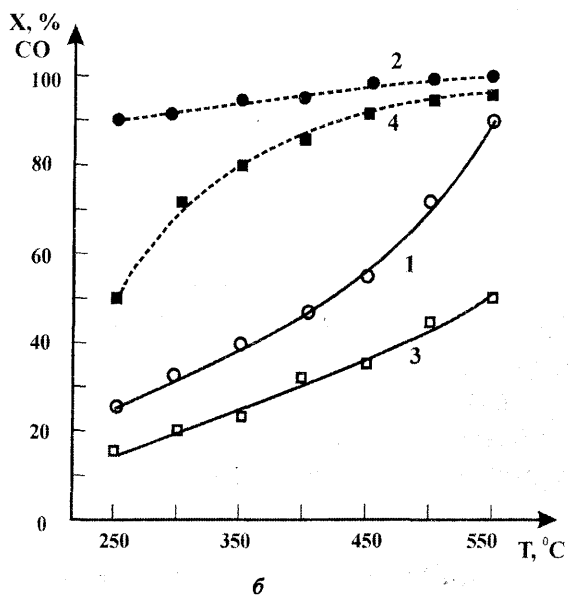
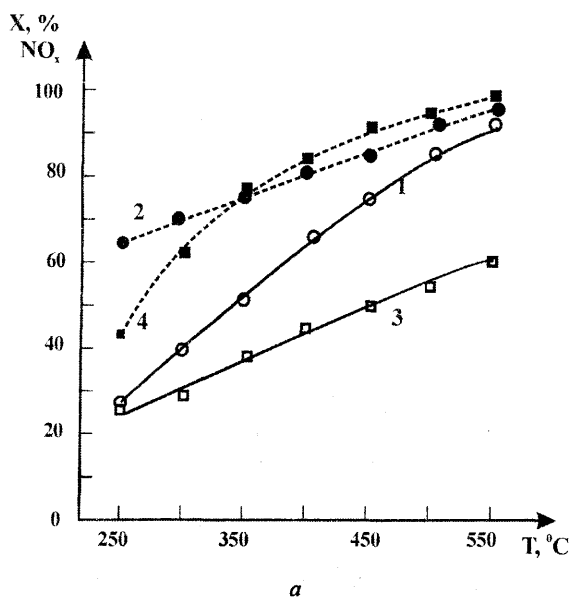


Рис. 2. Зависимость степени превращения NO_x (а) и CO (б) от температуры: 1, 2 – Cu/ФНС-5; 3, 4 – Ni/ФНС-5; 1, 3 – восстановительная (350°C), 2, 4 – окислительная активация (650°C)

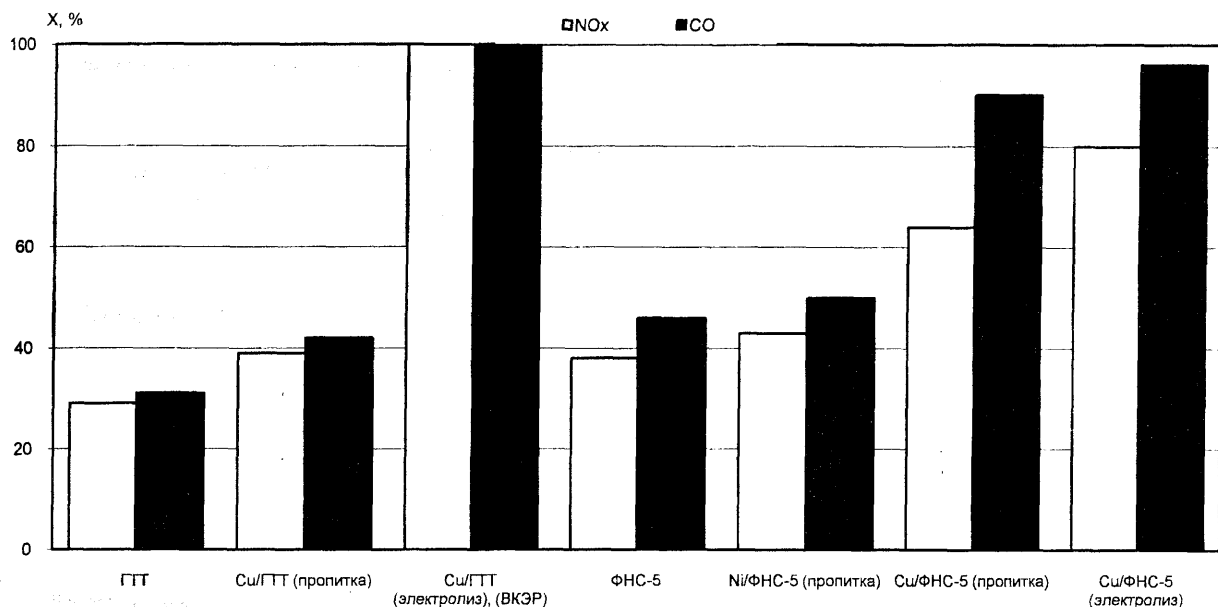


Рис.3. Сравнение активности катализаторов обезвреживания газовых выбросов от CO и NO_x при температуре 250 °C

Полученный достаточно высокий положительный эффект окислительного отжига связан с образованием на поверхности катализаторов серии ФНС-5 соединений шпинельной структуры (NiAlO_x, CuAlO_x, FeAlO_x). Это служит подтверждением неоднократно встречающихся в литературе указаний на проявление активности в процессах селективного восстановления оксидов азота монооксидом углерода именно структур типа шпинелей. Увеличение активности и селективности катализаторов серии ФНС-5 достигается за счет пространственного разделения активных центров на их поверхности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по науке и инновациям (грант № 2007-3-1.3-28-01-229).

Библиографический список

1. Голосман Е.З. Очистка технологических и выбросных газов с использованием промышленных цементсодержащих катализаторов // Химическая промышленность. 2000. №12. С.25–34.
2. Ефремов В.Н., Голосман Е.З., Зиновьева Т.А. Опыт промышленной эксплуатации никель-медных катализаторов в процессе очистки отходящих газов от NO_x и CO // Химическая промышленность. 2000. №8. С.15–23.
3. Кузнецова Т.В., Талабер И. Глиноземистый цемент. М.: Стройиздат, 1988. 267 с.
4. Буянов Р.А. Закоксовывание катализаторов. Новосибирск: Наука, 1983. 207 с.
5. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1986. 304 с.