

Стільниковий Каталізатор ОЧИЩЕННЯ ВИКИДНИХ ГАЗІВ ВІД оксидів нітрогену У виробництві нітратної кислоти

Векишин В.О., Лобойко О.Я., Кобзев О.В.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»
a.kobzev@ua.fm

Класичні схеми виробництва нітратної кислоти технологічно пов'язані із залишковою кількістю оксидів нітрогену, які не можуть бути повернені у промисловий цикл і підлягають утилізації. У виробничому газі на виході з абсорбційних колон зазвичай міститься 0,12–0,15 % об. NOx. В установках з продуктивністю 360 т нітратної кислоти на добу об'єм газових викидів тільки з одного агрегату становить близько 1,2 млн. м³, з них частка оксидів нітрогену складає 1800 м³/добу. Це вимагає встановлення додаткового обладнання циклу очищення викидних газів від NOx на виході з абсорбційних колон. Існує безліч публікацій на тему можливих засобів видалення оксидів нітрогену з викидних газів, але більша частина з них не виходить за рамки лабораторних досліджень через складність або неможливість використання у промислових умовах, інші входять до унікальних засобів, які представляють інтерес більш як теми подальших розробок.

На сучасних нітратно-тукових виробництвах застосовують перевірені часом, надійні схеми каталітичного відновлення за допомогою аміаку, які добре зарекомендували себе в промислових умовах. Використання в даному процесі алюмованадієвого каталізатору АВК-10 дозволяє отримати на виході з абсорбційних колон такий вміст оксидів нітрогену у викидному газі, що повністю задовольняє санітарним нормам. Очищення проходить при температурі до 350 °С та атмосферному тиску.

При цьому слід зазначити, що при стандартному викиді газів 45000-50000 м³/год, даний процес потребує відповідного обладнання та кількості каталізатору, що у сукупності приводить до достатньо суттєвих витрат на процес очищення. Основним з недоліків даної системи є високий гідравлічний опір потоку газу, який проходить крізь шар каталізатора, що збільшує витрати на прокачування газу крізь шар каталізатора та не дозволяє застосовувати їх у процесах з високими об'ємними швидкостями.

Уникнути цього можна шляхом застосування стільникових каталітичних систем на основі платинових металів з великою питомою поверхнею, які мають низький гідравлічний опір. Один із шляхів зниження витрат коштовної сировини при створенні такої каталітичної системи є нанесення каталітично-активного компоненту на металевий носій з подальшим відновленням та закріпленням його на поверхні. Застосування металевих пластин як носія дозволяє отримати каталізатор з низьким гідравлічним опором. Технологія нанесення каталітично-активного компонента тонким шаром з максимально рівномірним розподілом його на поверхні забезпечує зменшення витрат платинових металів порівняно з традиційними методами нанесення. Таким чином, проведені нами дослідження присвячені розробці стільникового металевого каталізатора відновлення NOx. Переваги таких каталізаторів полягають в тому, 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 високу механічну міцність, теплопровідність і стійкість до перепадів температури. Застосування металевих каталізаторів блочної структури дозволяє досягати часу контакту на рівні декількох мілісекунд, а простота завантаження та відсутність пилу явно свідчать про те, що блокові каталізатори є більш перспективними, ніж ті, що застосовуються сьогодні в промисловості [1].

На кафедрі технології неорганічних речовин, каталізу і екології НТУ «ХПІ» був розроблений каталізатор очищення викидних газів від оксидів нітрогену, який має титановий носій, покритий оксидним шаром TiO₂ з подальшим просоченням розчином H₂PtCl₆ та модифікований одноосновними органічними кислотами.

Оксидний шар наносили на титанові пластини методом електрохімічного анодування в суміші сірчаної та соляної кислот при густині струму 2 А/дм². Нанесення платини проводили

з 10 % розчину H_2PtCl_6 шляхом занурення та витримання впродовж 5 хвилин. Стабілізацію носія та відновлення платини здійснювали при температурі $500\text{ }^\circ\text{C}$ в муфельній печі. Модифікацію каталізатора проводили обробкою носія мурашиною кислотою перед процедурою просочення [2].

Фізико-хімічні дослідження отриманого каталізатора за допомогою рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФЕС) довели відновні властивості мурашиної кислоти по відношенню до металів та показали, що попередня обробка модифікатором дозволяє отримати на поверхні носія TiO_2 шар дрібнодисперсної платини у відновленому стані Pt^0 , тоді як без застосування HCOOH майже вся платина знаходиться у зарядовому стані Pt^{+2} та Pt^{+4} . Дослідження структури поверхневого шару за допомогою растрової електронної мікроскопії на GSM – 820 та РЕММА дозволили встановити вплив модифікації на розмір платинових кристалітів та їх розподіл по поверхні. Показано, що на модифікованих зразках розмір кристалітів майже в 10 разів менше, ніж у зразків без попередньої модифікації та складає близько 2 нм, при цьому вони значно ширше розподілені по поверхні оксидного шару на відміну від не модифікованих зразків, де платина знаходиться у вигляді конгломератів.

Дослідження каталітичної активності розробленого каталізатора проводили на установці проточного типу у кварцовому реакторі при технологічних параметрах максимально наближених до промислових: початкова об'ємна частка оксидів нітрогену – $0,1\div 0,12\%$, початкова об'ємна частка аміаку – $0,12\div 1,3\%$ ($\text{NH}_3 : \text{NO}_x = 1,1\div 1$). Як газ-носії використовували повітря, що надавалося компресором при об'ємній швидкості газу $5000\text{--}15000\text{ год}^{-1}$. Температура процесу відновлення варіювалася в межах $150\div 300\text{ }^\circ\text{C}$. Для аналізу газових сумішей, що містять оксиди нітрогену і аміак, використовували хімічний і фотоколориметричний методи, за допомогою яких визначено оцінку впливу температури, об'ємної швидкості і концентрації активних компонентів на каталітичну активність розробленого каталізатора. Проведення промислових випробувань здійснювали на ПрАТ «Северодонецьке об'єднання Азот». Даний каталізатор показав високу активність як в лабораторних умовах, так і в процесі промислових випробувань.

В результаті проведених досліджень встановлено, що оптимальна температура процесу відновлення оксидів нітрогену складає $250\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$, були розраховані кінетичні показники реакцій процесу очищення оксидів азоту за допомогою NH_3 на розробленому каталізаторі. Отримані дані показали, що в інтервалі робочих температур швидкість реакцій відновлення NO_x набагато перевищує швидкість побічних реакцій окислення аміаку. Також було отримане кінетичне рівняння, яке дало можливість прогнозувати ефективність процесу очищення, у тому числі і в умовах виробництва, а дані розрахунку константи швидкості лягли в основу проектування промислового блокового каталізатора очищення викидних газів від оксидів нітрогену і реактора до нього [3]. Подальші дослідження показали, що гідравлічний опір розробленого блоку каталізатора в 12 разів нижчий, ніж у промислового гранульованого контакту АВК-10, що дає можливість понизити витрати на створення надмірного тиску для продування газу крізь шар каталізатора.

Література:

- [1] Менон П.Г. Блочные сотовые катализаторы в промышленном катализе / П.Г. Менон, М.Ф.М. Цвинкельс, Е.М. Йохансон [и др.] // Кинетика и катализ. – 1998. – т.39, № 5. – С.670-681.
- [2] Пат. UA № 90106 U, МПК (2014.01) B01J 35/00 B01J 37/00. Спосіб виготовлення блочного каталізатора очистки викидних газів від оксидів нітрогену / Лобойко О.Я., Гринь Г.І., Векшин В.О., Маркова Н.Б., Багрова І.В., Микиша Г.В.; заявник та патентовласник Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут». – № у 2013 15001; Заявл. 23.12.2013, Опубл. 12.05.2014, Бюл. № 9.
- [3] Векшин В.А. Разработка блочного катализатора сотовой структуры и реактора очистки выхлопных газов от оксидов азота / В.А. Векшин, Е.Р. Грабовецкая, В.А. Лобойко, А.В. Кобзев // Вестник Белгородского государственного технологического университета (БГТУ) им. В.Г. Шухова. – №5. – 2015. С.223-227.