

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Уральский государственный университет им. А.М. Горького»

Факультет химический
Кафедра физической химии

Защита атмосферы от выбросов токсичных веществ

Курс лекций

(Стандарт СД)

Екатеринбург

2007

Защита атмосферы от выбросов токсичных веществ

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение. Общая характеристика атмосферы как одной из важнейших частей природной среды.
2. Основные источники загрязнения атмосферы. Характеристика техногенных выбросов.
3. Общая характеристика методов очистки газов от токсичных веществ.
4. Обеспыливание промышленных выбросов. Краткая характеристика процессов и аппаратов.
5. Обзор методов очистки газов от различных видов газообразных токсичных веществ.
 - 5.1. Денитрификация.
 - 5.2. Десульфуризация (очистка от оксидов серы, SO_2 , H_2S , CS_2 , меркаптанов) и очистка от галогенов и их соединений.
 - 5.3. Катализаторы на основе ВПЯМ – перспективный тип каталитических материалов.
 - 5.4. Удаление оксида углерода и органических веществ.
 - 5.5. ВПЯМ-катализаторы восстановления оксидов азота в отходящих газах теплоэнергетики.
 - 5.6. Нейтрализация выхлопных газов карбюраторных двигателей внутреннего сгорания на блоках ВПЯМ.
6. Удаление сажи.
 - 6.1. Каталитическое окисление углерода кислородом воздуха.
 - 6.2. Воздействие сложноокисдных катализаторов на реакции восстановления оксидов азота углеродом.
 - 6.3. Особенности каталитического окисления сажи.

6.4. Моделирование процессов каталитического окисления частиц углерода.

6.5. Окисление сажи в выхлопных газах дизельных двигателей.

7. Литература.

Предисловие

Настоящий курс лекций разработан для студентов химического факультета, может быть использован, в частности, при обучении студентов кафедры физической химии. Он уже был частично апробирован для студентов по специализации “Химия окружающей среды, химическая экспертиза и экологическая безопасность”. Думается, что созданное пособие может быть полезно химикам: аспирантам, преподавателям, ученым, работающим в смежных областях; а также специалистам и студентам соседних факультетов биологии и физики. Содержание курса лекций базируется с одной стороны на имеющейся литературе в области защиты атмосферы от выбросов токсичных веществ. С другой стороны, значительная часть использованных материалов является обобщением результатов оригинальных исследований и технологических работ, проведенных автором в сотрудничестве с коллегами. Данные этих исследований были опубликованы ранее в виде статей, материалов конференций, монографий. Автор выражает благодарность своим коллегам, имена которых отражены соответствующим образом в списке использованной литературы, за плодотворное сотрудничество и любезное согласие на использование полученных данных в учебных целях. Особую благодарность следует высказать за совместную реализацию многих идей д.т.н. Макарову А.М., материалы совместных публикаций и докторской диссертации которого также были использованы для подготовки курса лекций.

Введение.

Общая характеристика атмосферы как одной из важнейших частей природной среды.

I

Атмосфера является одной из важнейших составных частей уникальной и целостной природной среды нашей планеты. Нарушение множества сбалансированных связей между частями природного комплекса: атмосферой, гидросферой, литосферой, приводит к локальным и глобальным изменениям установившегося круговорота веществ, энергии. Это ставит под угрозу нормальное функционирование биосферы, само существование живого мира Земли, в том числе человеческой цивилизации. Развитие промышленности уже привело к серьезным нарушениям круговорота таких веществ как оксидные соединения углерода, серы, азота, озона. В атмосферу попадает значительное количество разнообразных несвойственных ей веществ, оказывающих токсическое действие на живые организмы. Естественная способность природной среды к самоочищению от техногенных веществ в ряде случаев оказывается недостаточной, и они накапливаются в ней, циркулируют, отравляют воду, почвы, возникает вторичный вынос таких веществ в воздух. Отдаленные последствия загрязнения атмосферы трудно поддаются оценке, но могут быть катастрофическими. Долг живущих на Земле людей – это не только попытаться всеми силами свести к минимуму вредное воздействие на природную среду действующих и могущих возникнуть техногенных факторов, но и исправить уже возникшую к настоящему времени неблагоприятную обстановку. Нужно оставить грядущим поколениям пригодную для полноценной жизни среду. Каждый из нас должен задуматься об этом, посторонних здесь быть не может. Ведь каждая куча сожженного мусора, содержащего пластмассы, каждый выброшенный в лесу пакет или банка являются ударом по нашей экологии.

Для того чтобы представить масштабы глобального изменения круговорота веществ в природе рассмотрим характеристики атмосферы, как

части природной среды. Атмосфера состоит из смеси газов, ее масса оценивается в $5,15 \cdot 10^{15}$ т. Масса атмосферы сосредоточена примерно на 50 % в слое высотой до 5,5 км, и на 90 % - до 40 км. Основными постоянными газами являются азот, кислород, аргон. Верхняя разреженная часть атмосферы состоит преимущественно из атомарного азота, кислорода, гелия, на границе с космическим пространством расположена водородная корона Земли. Важную роль играет озон, содержание которого в целом невелико. Он возникает на высоте 25-40 км под действием ультрафиолетового излучения солнца и поглощает различные виды жесткого излучения из космоса, служа естественной защитой живых организмов. Условная толщина компактного слоя озона не превышает 2-4 мм. В атмосфере помимо постоянных газов (более 99 %) также содержатся, т.н. переменные газы, которые выделяются из естественных и антропогенных источников: оксиды углерода, серы, водяной пар, углеводороды и пр. Эти газы, несмотря на их относительно небольшое содержание, во многом определяют процессы в атмосфере, климат и ее пригодность для жизни. Тем более, что источники выделения этих газов распределены по площади планеты очень неравномерно. Общеизвестны факты постоянного увеличения содержания диоксида углерода в воздухе, уменьшения толщины озонового слоя, приводящие к климатическим изменениям. Первый из них дает парниковый эффект повышения температурного фона за счет поглощения инфракрасного излучения, а второй увеличение потока жесткого излучения. В атмосфере также постоянно содержится некоторое количество пыли и аэрозолей естественного (в том числе космического) и техногенного происхождения. Ежегодно в атмосферу выделяется не менее $2,5 \cdot 10^9$ т различных вредных веществ.

II

Главными источниками антропогенного загрязнения атмосферы являются транспорт, промышленность и теплоэнергетика, а также животноводческие комплексы. По количеству выбрасываемых вредных веществ техногенные

источники вполне сопоставимы с природными (табл. 1). Наибольшее количество выбросов образуется при сжигании различных видов топлива, в их состав входят макро- и микрокомпоненты. Считается, что часть из них имеет относительно невысокую склонность к накоплению в атмосфере (табл. 1): CO_2 , CO , SO_2 , NO_x . Другие, такие как углеводороды (включая канцерогенные), тяжелые металлы и их соединения, способны к накоплению в атмосфере и других средах. Значительное количество перерабатываемых промышленностью тяжелых металлов рассеивается в атмосфере в составе техногенных пылей. Эти пыли возникают как в процессе переработки, изготовления изделий, так и при их эксплуатации.

Таблица 1.

Характеристики некоторых веществ, загрязняющих атмосферу

Вещества	Происхождение и количество, млн. т в год		Время жизни в атмосфере, суток
	Антропогенное	Природное	
Диоксид углерода	$20 \cdot 10^3$	$70 \cdot 10^3$	5
Монооксид углерода	300	100-1000	3 года
Диоксид серы	150	140	2
Оксиды азота	70	1400	5
Углеводороды	100	500	10
Соединения свинца	0,5	0,01-0,05	2-5

Оценочно доля загрязнения атмосферы в % по отраслям хозяйства распределяется следующим образом:

Теплоэнергетика	25,7
Черная металлургия	23,4
Нефтедобывающая и нефтехимическая	13,7
Транспорт	11,6
Цветная металлургия	11,1

Горнодобывающая	7,1
Предприятия стройиндустрии	3,4
Машиностроение	2,8
Другие отрасли	1,2.

Например, предприятия черной металлургии выбрасывают пыль, содержащую металлы, оксиды серы, угарный газ. На 1 т передельного чугуна выбрасывается не менее 2,7 кг SO_2 , 4,5 кг пыли, содержащей 0,1-0,5 кг марганца, соединения мышьяка, фосфора, сурьмы, ртути, редких металлов, смолы. В выбросах агломерационных фабрик содержатся пыль и SO_2 (в количестве порядка 190 кг на 1 т руды). На 1 т мартеновской стали выделяется до 2 кг пыли 60 кг CO , 3 кг SO_2 . В выбросах предприятий цветной металлургии содержатся металлы, SO_2 , фтористые газы, так при переработке медных руд в пылях содержится значительное ее количество, а также цинк, свинец и другие металлы. Машиностроительные предприятия выбрасывают в атмосферу различные углеводороды, пары растворителей, пыль, цианистые соединения, аммиак, оксиды серы, азота, углерода. Предприятия химической отрасли выбрасывают помимо пыли, содержащей разные органические и неорганические вещества, также газы: SO_2 , CO_2 , CO , HF , HCl , SF_4 , H_2S , NH_3 и др. Тепловые электростанции загрязняют атмосферу золами, содержащими металлы, иногда с уровнем радиации, превышающим фоновый, значительное количество оксидов серы, азота, углерода. В выхлопных газах автотранспорта и других устройств, использующих двигатели внутреннего сгорания содержится порядка 200 вредных веществ.

Для большинства технически значимых вредных веществ установлены нормы по их содержанию в природных средах. Предельно допустимая концентрация (ПДК) – это максимально допустимая масса вредного вещества в единице объема (мг/м^3), которая при периодическом или постоянном воздействии на организм человека, животных, растений не вызывает никаких отклонений в нормальном функционировании на протяжении жизни

настоящего и последующих поколений. Вредные вещества по степени опасности для человеческого организма делятся на четыре класса: 1 – чрезвычайно опасные; 2 – высоко опасные; 3 – умеренно опасные; 4 – мало опасные. По мере накопления данных о токсическом воздействии различных веществ на живые организмы нормативы по ним пересматриваются чаще всего в сторону ужесточения, в нормативы включаются некоторые новые вещества. Существуют также максимальные разовые, среднесуточные ПДК, ПДК для производственных помещений, рабочих мест и ряд других нормативов. При этом, если имеется одновременное воздействие нескольких вредных веществ с концентрацией C , некоторые из них обладают эффектом суммации: сернистый газ и диоксид азота; монооксид углерода и диоксид азота, формальдегид, гексан и пр. В этом случае их общая концентрация должна подчиняться условию

$$C_1/\text{ПДК}_1 + C_2/\text{ПДК}_2 + \dots + C_n/\text{ПДК}_n \leq 1.$$

Предприятия должны руководствоваться в своей деятельности нормативами по предельно допустимым выбросам вредных веществ, которые разрабатываются с учетом того, чтобы на прилежащих территориях в приземном слое воздуха не создавались концентрации, превышающие ПДК.

В последнее время в регионах, которые в течение длительного времени подвергались интенсивной нагрузке по загрязнению вредными веществами, отмечаются негативные моменты, связанные с непороговой чувствительностью людей на выбросы в атмосферу, которые по формальным признакам не превышают допустимые нормы. При этом отмечается повышение заболеваемости и смертности среди населения, особенно среди лиц, имеющих хронические заболевания органов дыхания. Поэтому имеется задача минимизировать

Промышленные выбросы могут быть непрерывными, периодическими, залповыми или мгновенными. Последние возможны при авариях, взрывных работах, при сжигании быстросгорающих отходов. Газовые выбросы можно разделить также на неорганизованные и организованные, поступающие в

атмосферу через специальные газоходы воздухопроводы, трубы. Неорганизованные выбросы поступают в окружающую среду в виде ненаправленных потоков, могут возникать за счет нарушения герметичности оборудования, отсутствия или плохой работы устройств отсоса загрязненного воздуха. Атмосферные выбросы могут быть твердыми жидкими и паро- или газообразными, а также смешанными. Обычно к пылевым выбросам относят такие, в которых размер твердых частиц составляет 5-50 мкм, к дымам – от 0,1 до 5 мкм. Туманы или аэрозоли содержат капельки жидкости размером 0,3-5 мкм, образующиеся в процессе конденсации паров или наоборот диспергирования жидкости.

Одной из возможностей снижения вредного воздействия на жителей населенных пунктов, находящихся вблизи промышленных предприятий является их рациональное взаимное размещение. При размещении новых предприятий или реконструкции действующих, а также при планировании размещения и развития населенных пунктов должны учитываться фон загрязнения, создаваемый другими предприятиями, природно-климатические условия, преимущественные атмосферные процессы, рельеф местности, условия планировки и застройки, облегчающие проветривание. Одним из основных метеорологических факторов, влияющих на распространение загрязнений атмосферы, является ветер, поэтому важнейшее значение имеет учет среднегодовой и сезонной розы ветров. При выбросах из низких источников (труб) наибольшее загрязнение наблюдается при слабых ветрах (0-1 м/с) в сочетании с приземной инверсией, т.е. состоянием атмосферы, когда вместо обычного падения температуры воздуха с высотой она наоборот возрастает. При выбросах из высоких источников наиболее неблагоприятные условия обычно создаются при скорости ветра 3-6 м/с. При этом чаще всего высоту заводской трубы проектируют так, чтобы близлежащий населенный пункт в случае неблагоприятного направления ветра оказывался в зоне переброса факела пылегазовых выбросов с незначительной концентрацией вредных веществ в приземном слое. Проще решается данный вопрос в случае

нагретых выбросов. Понятно, что данный способ является решением только локальным проблем, т.к. при этом достигается лишь рассеивание выбросов, и на некотором отдалении от трубы, когда факел выброса касается земли, концентрация вредных веществ резко увеличивается.

Наиболее эффективный путь снижения атмосферных выбросов – создание замкнутых безотходных технологических циклов, включающих оборот газов. Например, Киотское соглашение предусматривает ограничение выбросов парниковых газов, включая CO_2 . Для этого должны быть предусмотрены меры по снижению энергоемкости производственных процессов, транспортных средств (для последних в настоящее время нормируется выброс CO_2), улавливанию и переработке газообразных продуктов (в частности, синтезу из CO_2 органических веществ). Однако такие мероприятия часто связаны с огромными технологическими сложностями и большими затратами, поэтому одним из основных направлений в промышленности является разработка и внедрение систем очистки газов. При этом стоит задача отделения от газа или превращения в безвредное состояние загрязняющего вещества.

Общая характеристика методов очистки газов от токсичных веществ

Для обезвреживания паро- и газообразных токсичных веществ используют следующие основные группы методов.

1. Абсорбционный метод с физической или хемосорбцией. В этом случае в качестве поглощающего вещества используют жидкости (воду, органические растворители - для физической абсорбции; растворы солей, щелочей, органические вещества, суспензии различных веществ, взаимодействующие с извлекаемым компонентом – хемосорбции). Существуют регенеративные и нерегенеративные разновидности метода. В первом случае рабочие жидкости или их компоненты могут быть возвращены вновь в цикл производства.

2. Адсорбционный метод с использованием твердых пористых поглотителей. Процессы проводят в периодическом или непрерывном режиме. Применение метода ограничивается невозможностью применения к запыленным газам, хотя достигаемая степень очистки может быть очень высокой. Также существуют регенеративные и нерегенеративные способы реализации. Десорбция поглощенных примесей может быть реализована термическим путем с отдувкой горячим воздухом, паром, инертным газом. Может быть использована вытеснительная десорбция, десорбция снижением давления или вакуумная десорбция.

3. Термический метод. Основан на прямом сжигании в печах или факельных горелках легкоокисляемых (горючих) токсичных веществ. Метод прост в реализации и универсален. Однако при сжигании низкоконцентрированных газов требует дополнительного расхода топлива. Кроме того, в ряде случаев в процессе сжигания могут возникать вторичные загрязнители атмосферы, обезвреживание которых требует дополнительных мер.

4. Термохимический метод. Метод высокотемпературного обезвреживания токсичных веществ с использованием вводимых в зону реакции твердых жидких или газообразных реагентов. Требуется создания и поддержания заданной температуры, что делает его энергоемким, необходима организация транспортировки, хранения, организации дозированной подачи в зону очистки реагентов. В процессе очистки могут возникать продукты реакции, твердые отходы, которые необходимо улавливать и утилизировать.

5. Каталитический метод. Основан на химических превращениях токсичных компонентов в нетоксичные на поверхности твердых катализаторов. Требуется поддержания оптимальной температуры в реакторе. Процесс может осуществляться в непрерывном и периодическом режиме, при необходимости регенерации катализатора. Очистке могут быть подвержены газы, освобожденные от пыли и не содержащие каталитических ядов. Путем комбинирования различных катализаторов и варьирования условий может

осуществляться комплексная очистка газов. В зону очистки также могут подаваться химические реагенты.

6. Конденсационный метод и компримирование. Методы используют, прежде всего, для рекуперации летучих веществ, например, паров растворителей. Газы охлаждают в теплообменнике и затем конденсируют за счет того, что при понижении температуры снижается равновесное давление насыщенных паров. Аппаратура для реализации метода достаточно проста. Организация процесса требует тщательного соблюдения мер предосторожности, т.к. содержание паров может превышать нижний предел взрываемости. Метод требует высокого расхода хладагента и электроэнергии. Эффективность его обычно не превышает 70-90 %, а рентабелен он при содержании паров растворителей в очищаемых газах не менее 100 мг/м³. Компримирование отличается тем, что конденсация происходит под давлением, для чего требуется специальный агрегат. Это усложняет аппаратное оформление метода.

7. Электронно-лучевой метод. Основан на воздействии на газовую среду потока ускоренных электронов. Используется например для совместной очистки дымовых газов от SO₂ и NO_x, в ходе которой происходит окисление кислородом этих компонентов до SO₃ и NO₂, после чего они взаимодействуют с водой и (или) аммиаком. В зависимости от состава получаемых продуктов они улавливаются в твердом виде (сульфат, нитрат аммония), либо поглощаются щелочными соединениями, если выделяются в виде азотной и серной кислот. Метод является дорогостоящим из-за высокой стоимости оборудования, большого расхода электроэнергии, трудности улавливания возникающих аэрозольных частиц. Требуется защита персонала от рентгеновского излучения, сопровождающего процесс. Использование аммиака связано с необходимостью хранения значительных его количеств, риском утечки в случае аварии. Контрольная и регулирующая аппаратура должна четко отслеживать содержание оксидов серы и азота в газах и подавать стехиометрическое

количество аммиака, иначе будет происходить проскок этого реагента или улавливаемых вредных компонентов.

Естественно, данная здесь классификация не является полной: существуют некоторые другие методы и их модификации, используемые, например, в специфических производствах. Некоторые из методов в силу присущих им недостатков не находят широкого применения. На практике имеются ситуации, когда отходящие газы имеют сложный состав загрязнений. В таких случаях для комплексного обезвреживания токсичных веществ могут быть использованы различные комбинации методов очистки и многоступенчатые технологические схемы. Например, еще один комбинированный метод очистки дымовых газов теплостанций от оксидов азота, в некоторых чертах сходный с электроно-лучевым: озонно-аммиачный. В специальном реакторе NO и NO₂ окисляются при 50-60⁰С до N₂O₅, а затем это соединение поглощается водой и нейтрализуется раствором аммиака. Отходы могут быть использованы как азотное удобрение, хотя имеются сложности связанные с необходимостью генерирования значительных количеств озона.

Обеспыливание промышленных выбросов. Краткая характеристика процессов и аппаратов.

Для обезвреживания пылей, дымов, брызг, туманов используются сухие, мокрые и электрические методы. В основе работы сухих методов лежат гравитационные, инерционные и центробежные механизмы осаждения или фильтрация. В мокрых пылеуловителях отделение примесных фаз происходит в контакте очищаемого газа с жидкостью, осаждение осуществляется на каплях, поверхности газовых пузырей или пленке жидкости. В электрофильтрах отделение заряженных примесных частиц происходит на осадительных электродах.

Эффективность улавливания пылей и выбор конкретного аппарата для реализации процесса связаны с физико-химическими характеристиками частиц.

Плотность частиц. Для пылей имеет значение истинная плотность материала и его насыпная плотность. Если пыль состоит из частиц разной плотности, то их поведение в газовых и жидкостных средах также различается (при прочих равных условиях быстрее осаждаются частицы с большей удельной массой), что нужно учитывать при организации пылеулавливания.

Дисперсность частиц. Частицы могут иметь различную форму: близкую к сферической, пластинчатую, иглообразную, в виде чешуек, волокон и пр. Если отвлечься от конкретной формы, то по скорости осаждения частиц определенной плотности можно получить кривую их распределения по размерам. Эти данные могут быть получены методом седиментационного анализа. Эффективный размер частиц в таком случае будет формально соответствовать набору частиц сферической формы. Оценка размера частиц может быть проведена также микроскопическим методом со статистической обработкой результатов, или по газопроницаемости образцов. Обычно распределение частиц пыли по размеру подчиняется нормально-логарифмическому закону и удовлетворительно описывается, например, уравнением Гаусса.

Адгезионные свойства частиц. Данная характеристика определяет склонность частиц к слипаемости между собой и стенками аппаратуры. Частицы меньшего размера из-за большей удельной поверхности слипаются легче. Как правило, теряют сыпучесть и являются слипающимися пыли, в которых размер 60-70 % частиц не превышает 10 мкм. Сыпучесть пылей оценивается по углу естественно образующегося откоса конуса свеженаасыпанного материала. К неслипающимся относятся сухие шлаковые, кварцевые, глинистые пыли. Слабо слипаются сухая коксовая, апатитовая, доменная пыль, сланцевая зола. Среднеслипающиеся пыли – это, например, торфяная, колчедановая, влажная магнезитовая, сухая цементная торфяная зола, сажа, сухое молоко, мука, опилки. Сильно слипаются цементная пыль во

влажном воздухе, гипсовая, алебастровая, двойной суперфосфат, соли натрия, волокнистые пыли (асбест, хлопок, шерсть).

Абразивность частиц. С этой характеристикой связана скорость износа оборудования, она учитывается при выборе скорости газов в аппаратах, толщины их стенок и облицовочных материалов. Абразивность определяется твердостью, плотностью, формой и размером частиц.

Смачиваемость частиц. Смачиваемость водой и другими жидкостями очень важна в процессах мокрого пылеулавливания. Гладкие частицы, не имеющие развитой абсорбированной газовой оболочки, смачиваются лучше. Поскольку чаще всего в качестве жидкой среды применяется вода, материалы разделяют на три основные группы. Гидрофильные материалы: кварц, силикаты, другие оксидные минералы, галогениды, щелочных металлов, пыли щелочноземельных металлов. Гидрофобные материалы, плохо смачиваемые водой: графит, уголь, сера и др. К абсолютно гидрофобным относятся парафин, тефлон, битум.

Гигроскопичность частиц. Способность впитывать влагу или иную жидкость повышает эффективность аппаратов мокрого типа, она зависит от химического состава, размера, формы, степени шероховатости частиц.

Электрическая проводимость слоя пыли. Данная характеристика оказывает существенное влияние на эффективность работы электрофильтров, она может быть оценена по удельному электрическому сопротивлению и связана с поверхностной и внутренней проводимостью частиц структурой слоя. Пыли бывают низкоомные с удельным сопротивлением не более 10^4 Ом*см, они очень быстро разряжаются на электроде и могут быть вновь захвачены потоком газа. Пыли со средними значениями сопротивления слоя от 10^4 до 10^{10} Ом*см хорошо улавливаются электрофильтрами, их разрядка происходит более медленно, что позволяет накопиться слою пыли на электроде. Высокоомные пыли с сопротивлением 10^{10} - 10^{13} Ом*см образуют изолирующий слой на электроде, что препятствует их эффективному улавливанию.

Электрическая заряженность частиц. Знак заряда частиц определяется предысторией частиц, т.е. способом их образования, химическим составом, свойствами поверхностей, с которыми они соприкасаются. Данный показатель влияет на эффективность использования фильтров, мокрых пылеуловителей, взрывоопасность (накопление статического электричества) и адгезионные характеристики частиц.

Способность к самовозгоранию и образованию взрывоопасных смесей. Пыли горючих материалов, обладающие удельной поверхностью $1 \text{ м}^2/\text{г}$ и более способны к самовозгоранию и образованию взрывоопасных смесей с воздухом и другими газами. К самовоспламенению способны металлические пыли: магний, алюминий, цинк, щелочноземельные, редкоземельные металлы. Опасны также пыли пластмасс, органических красителей, волокнистых материалов, например древесины, бумаги и пр.

Степень очистки газов от пыли в аппаратах выражается соотношением количества уловленного материала к его общему количеству, поступившему в аппарат с газовым потоком в единицу времени:

$$\eta = (G'_ч - G''_ч) / G'_ч = (V'_{гс'} - V''_{гс'') / V'_{гс'} = 1 - V''_{гс''} / V'_{гс'} = G'''_ч / V'_{гс'},$$

где $G'_ч$ и $G''_ч$ – массовый расход частиц пыли, содержащейся в газах, соответственно поступающих и выходящих из аппарата, кг/с; $V'_{гс'}$ и $V''_{гс''}$ – объемный расход газов (при 0°C и $101,3 \text{ кПа}$), соответственно поступающих и выходящих из аппарата, $\text{м}^3/\text{с}$; c' и c'' – концентрация частиц в газах, соответственно поступающих в аппарат и выходящих из него, $\text{кг}/\text{м}^3$; $G'''_ч$ – количество уловленной пыли, кг/с.

Крупная пыль улавливается легче, поэтому коэффициент очистки газов часто определяют по фракционной эффективности – степени очистки, отнесенной к частицам определенного размера:

$$\eta_\phi = [\Phi' - \Phi''(1-\eta)] / \Phi',$$

где Φ' и Φ'' – содержание фракций в газах соответственно на входе и выходе из аппарата. %.

Общая эффективность аппарата определяется из фракционных следующим образом:

$$\eta = \eta_{\phi 1} \Phi_1 / 100 + \eta_{\phi 2} \Phi_2 / 100 + \dots + \eta_{\phi n} \Phi_n / 100.$$

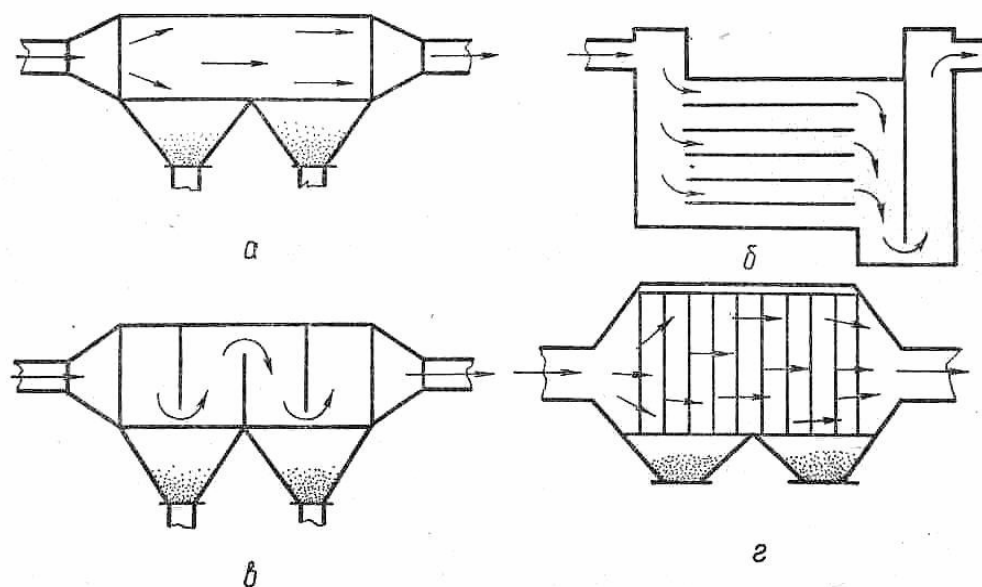
Иногда для оценки степени запыленности газов после аппарата используют коэффициент проскока:

$$K_{\text{пр.}} = 1 - \eta.$$

Суммарная степень очистки газов η после нескольких последовательных аппаратов с эффективностью η_n рассчитывают по формуле:

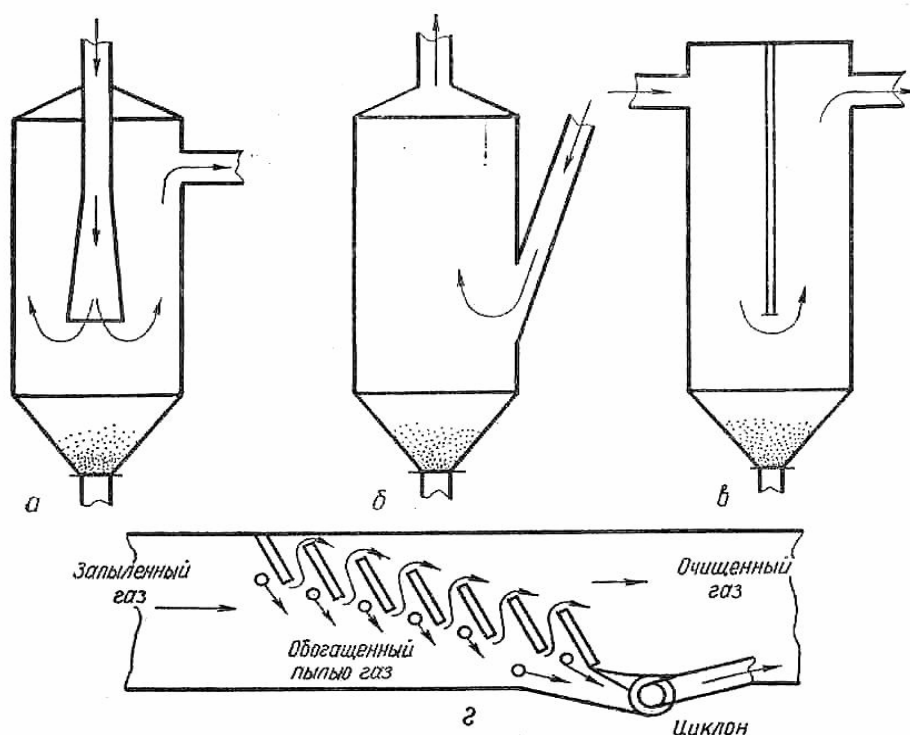
$$\eta = 1 - (1 - \eta_1)(1 - \eta_2) \dots (1 - \eta_n).$$

Для очистки сухих газов используют механические пылеуловители действующие на основе разных принципов: гравитационный (пылеосадительные камеры), инерционный (осаждение происходит за счет изменения направления движения газового потока или его столкновения с препятствием), центробежный (циклоны, вихревые и динамические пылеуловители, группы и батареи таких аппаратов). Такие аппараты отличаются простотой изготовления и эксплуатации, однако, эффективность улавливания в них пыли не всегда достаточна, и они могут быть широко использованы на предварительной стадии обеспыливания. Конструкции пылеосадительных камер приведены на **рис.1.**, инерционные пылеуловители представлены на **рис.2.** Используются пылеуловители жалюзийного типа (**рис.3**). Типичная конструкция циклона приведена на **рис.4**, а вихревого и динамического пылеуловителя – на **рис.5, 6.**



Схемы пылесадительных камер:
 а — простейшая конструкция; б — многополочная; в — с перегородками; г — с цепными или проволочными завесами

Рис.1.



Схемы инерционных пылеуловителей:
 а — «пылевой мешок» с центральным подводом запыленного газа; б — то же с боковым подводом; в — пылесадитель с отражательной перегородкой; г — жалюзийный пылеуловитель

Рис.2.

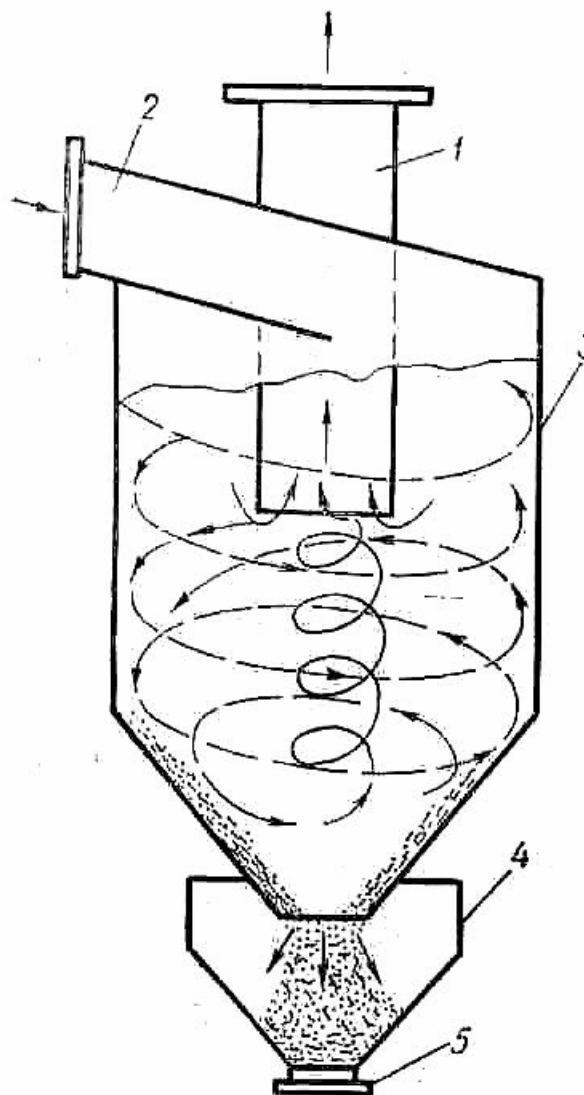


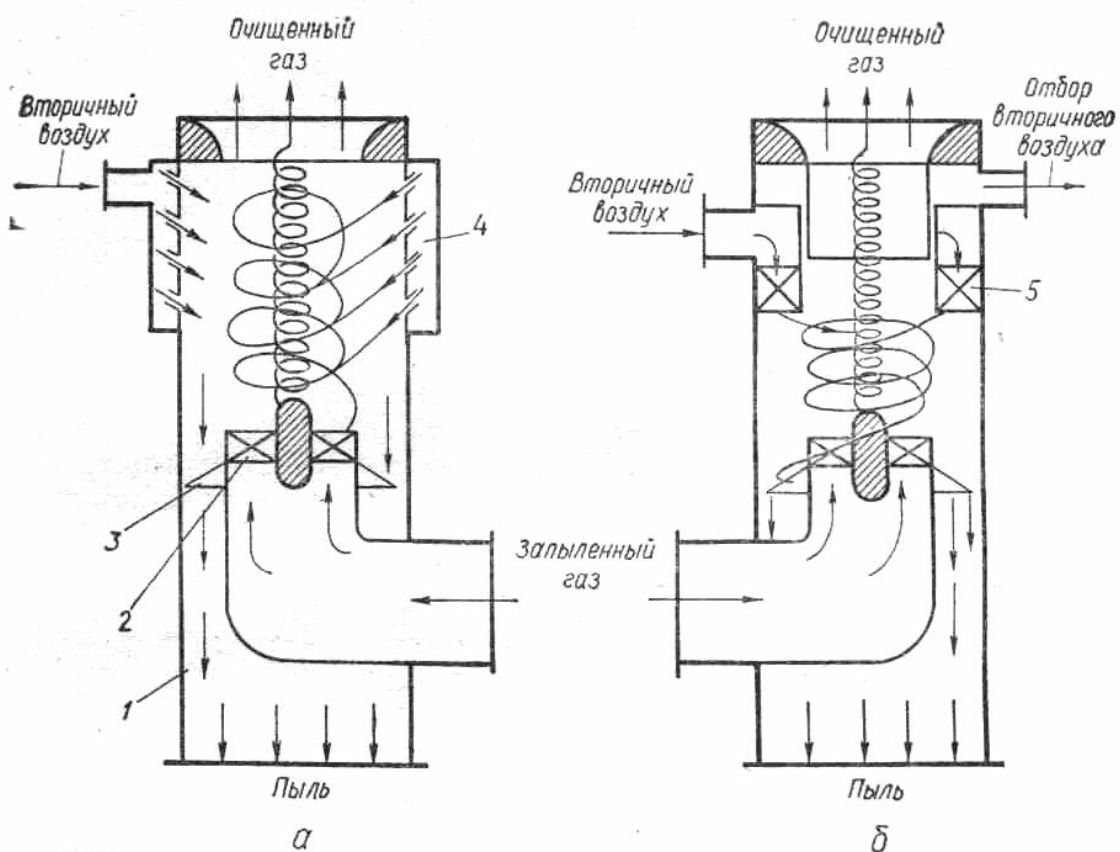
Схема циклона:
 1 — выхлопная труба; 2 — входной патрубок; 3 — корпус; 4 — пылесоса-
 дочный бункер; 5 — пылевой затвор

Рис.3.

В общем виде скорость осаждения частиц с формой близкой к шарообразной может быть определена по формуле

$$v_{\text{ч}} = [4d_{\text{ч}}(\rho_{\text{ч}} - \rho_{\text{г}})g / 3 \rho_{\text{г}} \xi_{\text{ч}}]^{1/2},$$

где $v_{\text{ч}}$ — скорость осаждения частиц, м/с; $d_{\text{ч}}$ — диаметр частиц, м; $\rho_{\text{ч}}$ — плотность частиц, кг/м³; $\rho_{\text{г}}$ — плотность газа, кг/м³; g — ускорение свободного падения, м/с²; $\xi_{\text{ч}}$ — коэффициент сопротивления частиц.



Вихревые пылеуловители соплового (а) и лопаточного (б) типа:
 1 — камера; 2 — лопаточный завихритель; 3 — подпорная шайба; 4 — сопловой завихритель;
 5 — кольцевой лопаточный завихритель

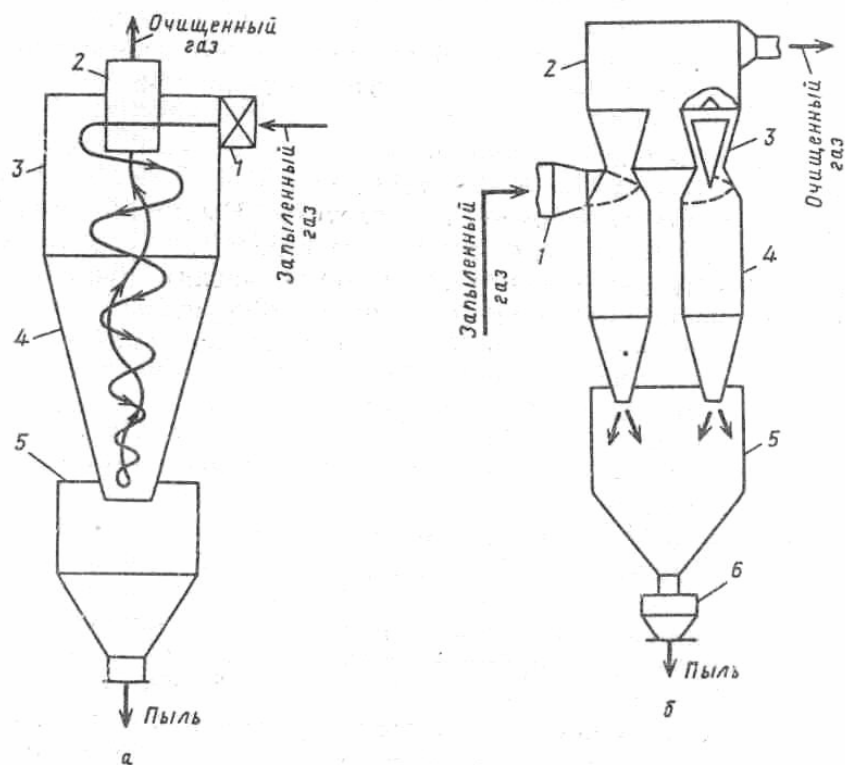
Рис.4.

Для достижения приемлемой эффективности нужно, чтобы частицы находились в камере возможно более продолжительное время. Обычно для расчета параметров работы пылеуловителей применим закон Стокса, при его использовании может быть определен минимальный размер частиц $d_{\text{мин}}$ (в м), которые будут практически полностью осаждаться в многополочных камерах:

$$d_{\text{мин}} = \{18V_{\text{г}}\mu_{\text{г}}/[(\rho_{\text{ч}}-\rho_{\text{г}})gBL]\}^{1/2},$$

где $V_{\text{г}}$ — объемный расход газов, $\text{м}^3/\text{м}$; $\mu_{\text{г}}$ — динамическая вязкость среды, $\text{Па}\cdot\text{с}$; B и L — ширина и длина камеры, м.

Для сухих пылеуловителей характерны параметры, приведенные в таблице 2.



Циклоны:

a — одинарный: 1 — входной патрубок; 2 — выходная труба; 3 — цилиндрическая камера; 4 — коническая камера; 5 — пылесадительная камера;
б — групповой: 1 — входной патрубок; 2 — камера обеспыленных газов; 3 — коническая камера; 4 — пылесадительная камера; 5 — пылесадительная камера; 6 — выходная труба.

Рис.5.

Таблица 2

Характеристики сухих пылеуловителей

Тип пылеуловителя	Максимальная производительность, м ³ /ч	Эффективность пылеулавливания частиц различных размеров, %	Гидравлическое сопротивление, Па	Верхний предел температуры газов, °С
Осадительная камера	V_r	80-90 (50 мкм)	50-130	350-550
Циклон	85000	50-80 (10 мкм)	250-1500	350-550

Вихревой пылеуловитель	30000	90 (2 мкм)	До 2000	До 250
Батарейный циклон	170000	90 (5 мкм)	750-1500	350-550
Инерционный пылеуловитель	127000	90 (2 мкм)	750-1500	До 400
Динамический пылеуловитель	42500	90 (2 мкм)	750-1500	До 400

V_r – определяется имеющейся площадью для размещения.

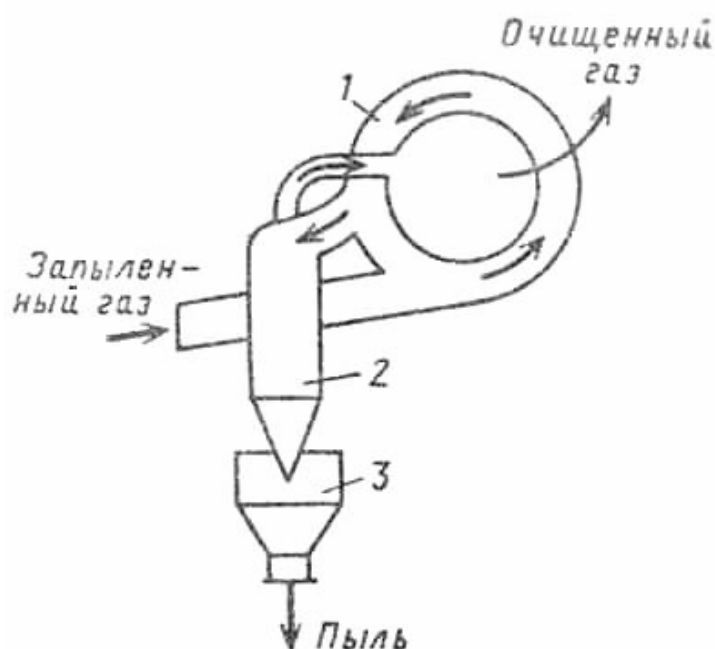


Рис. 6.

Для очистки газов от пыли используются также **пористые фильтры** различных видов, в основном состоящие из волокнистых или зернистых материалов, регенерируемые и нерегенерируемые. Условно фильтрующие элементы можно разделить на следующие типы:

- *гибкие пористые перегородки* из тканей, нетканых волокнистых материалов, войлока, бумаги, картона, иглопробивных и ячеистых материалов, типа пористой резины, различные мембраны;

- *полужесткие пористые перегородки* из волокон, стружек, сеток, удерживаемых опрными устройствами;
- *жесткие пористые перегородки* из зернистых материалов (пористая керамика, пластики, спеченные или прессованные металлические, стеклянные, углеграфитовые и другие гранулированные массы), волокнистые материалы (слои из стеклянных, металлических и других волокон), металлические сетки и перфорированные листы.

Существуют *нерегенерируемые фильтры тонкой очистки* для улавливания не менее 99 % субмикронных частиц особотоксичных веществ. Очистке подвергаются газы с невысокой запыленностью (не более 1 мг/м^3), скорости протока газов не более 10 см/с. *Воздушные регенерируемые и нерегенерируемые фильтры* обеспечивают очистку при содержании пыли до 50 мг/м^3 , скорости до 50 м/с. *Промышленные фильтры* работают при содержании пыли до 60 г/м^3 . Для повышения эффективности фильтров они периодически очищаются путем продувания воздухом в обратном направлении, пропускание пара, встряхиванием, или вибрацией, непрерывным или периодическим орошением водой и другими жидкостями, промывкой потоком жидкости.

Мокрые пылеуловители чаще всего более эффективны по сравнению с сухими, они дают возможность улавливать частицы до 0,1 мкм, снижают опасность взрывов и возгораний, наряду с пылью могут поглощать газообразные вещества. Однако у них имеются и некоторые недостатки: необходимость переработки полученных шламов (например, очистки воды от взвесей), возможность уноса капель жидкости с захваченными твердыми частицами. В мокрых пылеуловителях пыль улавливается на межфазных границах, которые реализуются при возникновении газовых пузырьков, струй, а также струй, капель и пленок жидкости. Существуют *полые и насадочные прямоточные и противоточные газопромыватели (скрубберы)*, где проходящий через контактный аппарат газ орошается жидкостью из форсунок. Насадка может быть как подвижной, так и неподвижной. Применяются также *тарельчатые (барботажные, пенные) пылеуловители* с переливными или

провальными тарелками (жидкость, подаваемая снизу переливается через пороги или орошает тарелки сверху). В подобных пылеуловителях пыль поглощается по двум основным механизмам. Первый и преобладающий для частиц более 10 мкм – механизм удара, т.е. инерционное осаждение в порешеточном слое; второй – инерционно-турбулентное осаждение на поверхности пены, возникающей при контакте жидкости и газа. Для стабилизации пенного слоя применяются сотовые конструкции из вертикально расположенных пластин. В *пылеуловителях ударно-инерционного действия (рис. 7)* создаются газожидкостные взвеси, которые пропускаются через отверстия заданного размера для отделения капель или для этого используется отдельный аппарат для серарации жидкости. Один из вариантов такого пылеуловителя – скруббер Дойля (рис.8). *Газопромыватели центробежного действия* работают по принципу сходному с действием циклонов, для повышения их эффективности стенки аппарата имеют пленочное орошение. Они используются для очистки газов от нецементирующей пыли при ее содержании до 2 г/м³. При большей запыленности могут быть применены *скоростные газопромыватели*, например, скрубберы Вентури, где струя орошающей жидкости интенсивно дробится газовым потоком, который движется со скоростью 40-150 м/с.

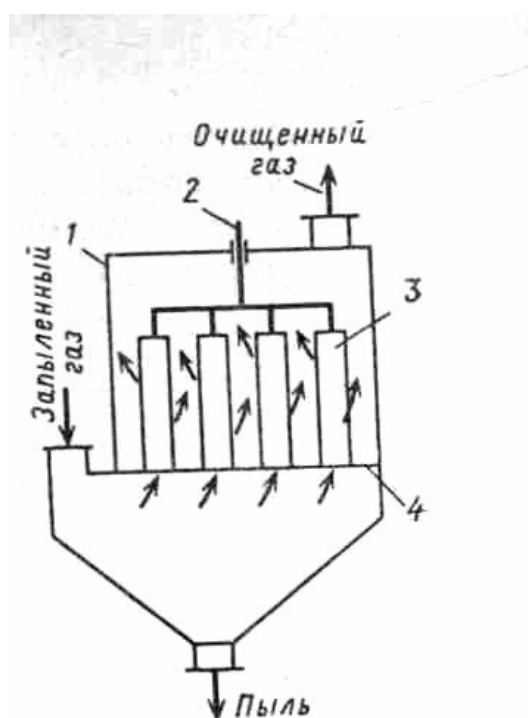


Рис. 7.

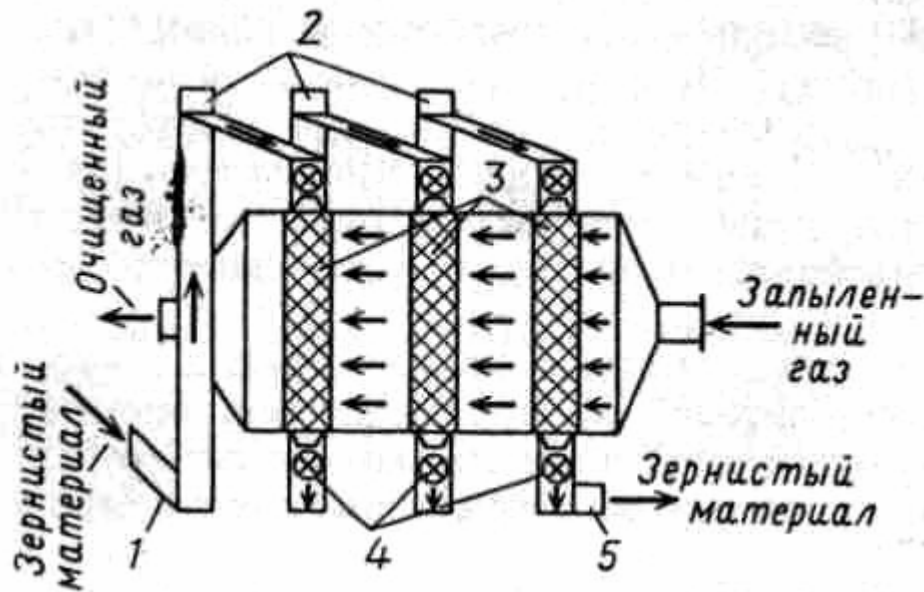


Рис.8.

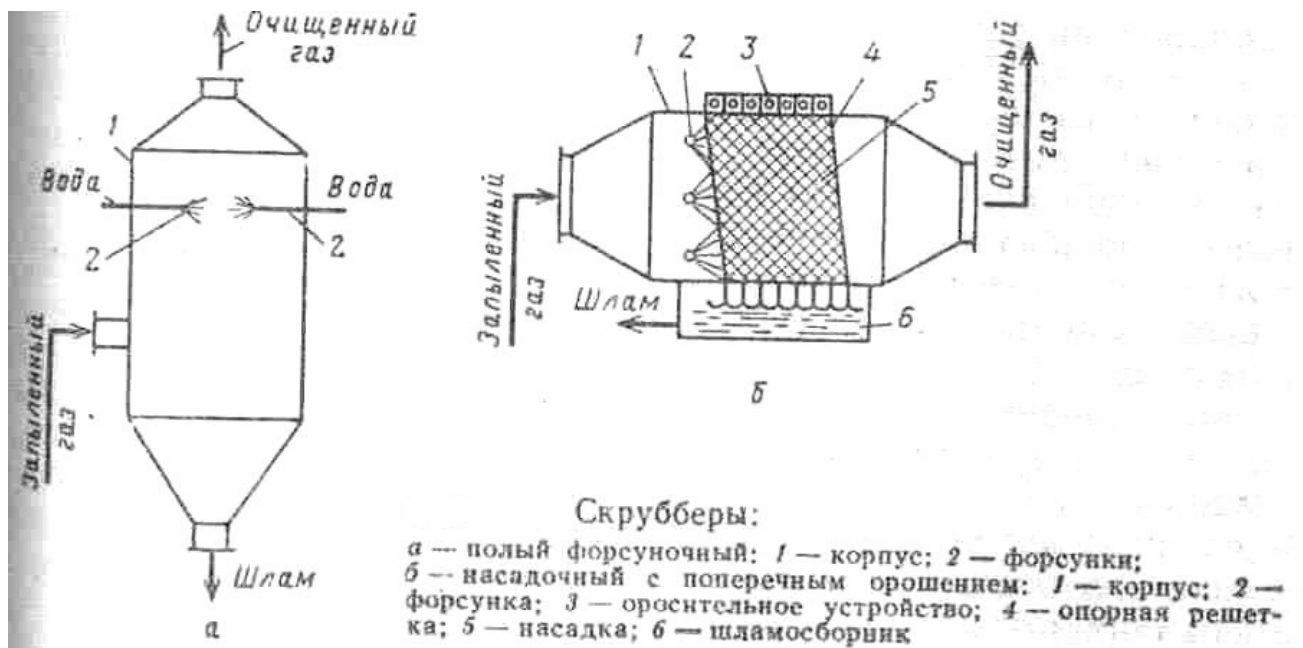


Рис.9.

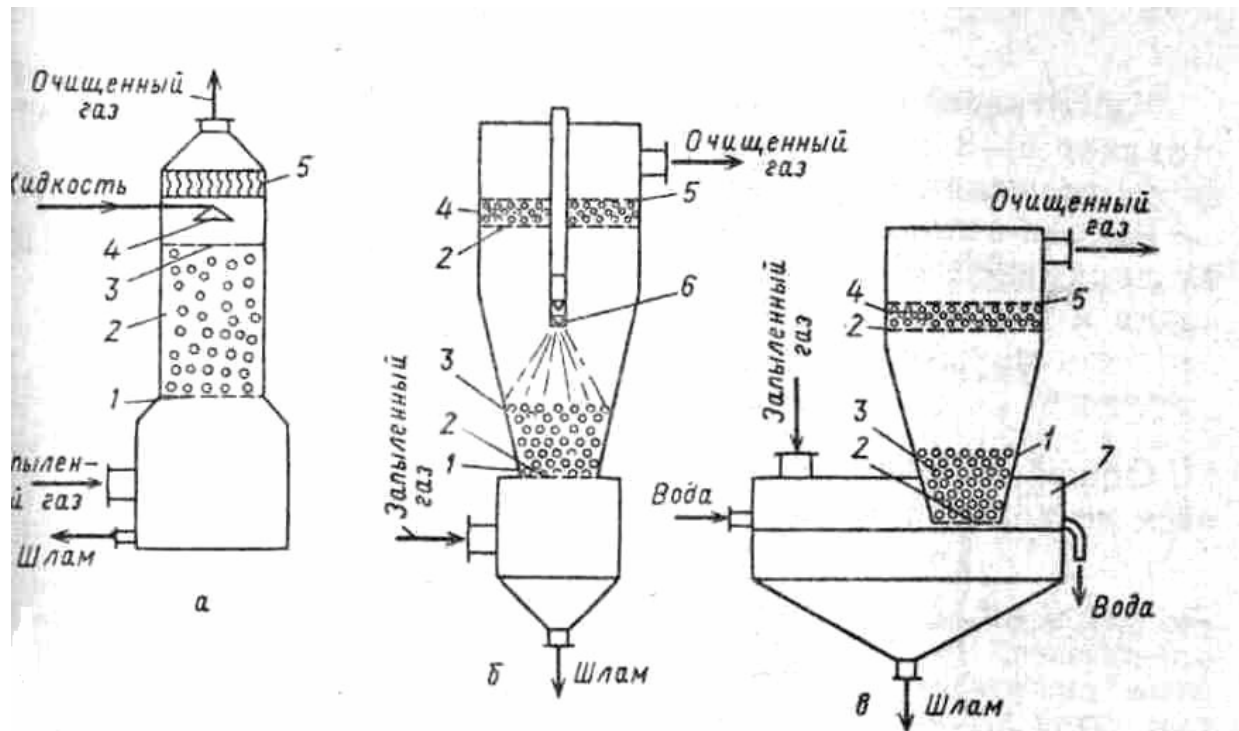
В электрофильтрах в процессе ионизации газов электрическим разрядом происходит зарядание пылевых частиц (коронирующий электрод). Ионы взаимодействуют с поверхностью частиц, сообщая им заряд, после чего частицы под действием градиента электрического поля перемещаются к

осадительным электродам и разряжаются на них. Зарядка частиц происходит благодаря двум основным механизмам: воздействию электрического поля (бомбардировке ионами, движущимися в направлении его силовых полей) и диффузии ионов. Первый механизм более существенное действие оказывает на частицы более 0,5 мкм, второй – менее 0,2 мкм. Для частиц промежуточных размеров действительны оба механизма. После накопления слоя пыли он стряхивается в приемный бункер. Существуют различные модификации электрофильтров: с вертикальным и горизонтальным потоком газа; с трубчатыми, пластинчатыми, шестигранными и другими осадительными электродами; игольчатыми, круглыми, штыковыми коронирующими электродами; одно- и многопольные (по числу последовательно расположенных градиентных зон электрического поля); одно- и двухзонные (по числу зон зарядки и осаждения); одно- и многосекционные с параллельно работающими секциями. Схема устройства одного из типов электрофильтров приведена на **рис.9**. Электрофильтрами очищают большие объемы газов с частицами 0,01-100 мкм при температурах до 400-450⁰С.

Для улавливания туманов используют волокнистые и сеточные фильтры, мокрые электрофильтры. На фильтрах туманоуловителях происходит коалесценция взвешенных частиц, образующаяся пленка движется внутри слоя волокон, и затем жидкость стекает в виде капель в приемник. Мокрые электрофильтры по принципу действия не отличаются от сухих аналогов. Улавливание туманов используется в производстве серной, фосфорной кислоты, при концентрировании разных кислот и солей, например соединений хрома, при испарении масел и т.д. В сернокислотном производстве применяются электрофильтры. Содержащие, в частности, по 144 коронирующих и осадительных электродов.

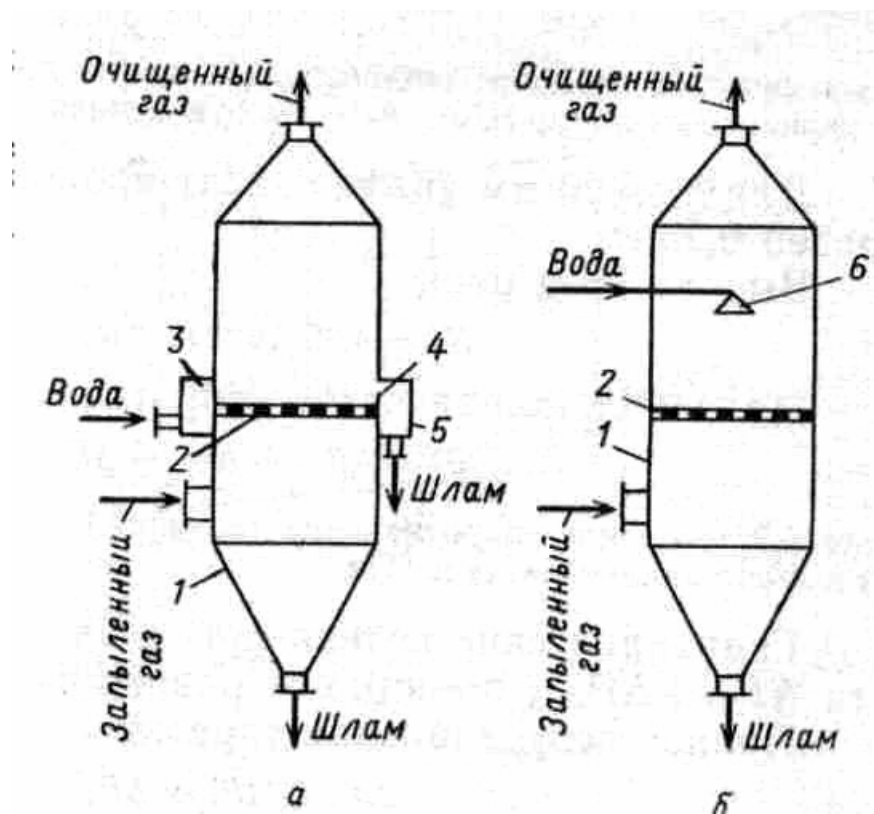
Извлеченные из газовых потоков пыли и жидкости в зависимости от их состава, токсичности, физико-химических характеристик и других параметров подлежат ликвидации или изоляции. Конечно, самым рациональным путем является рекуперация этих материалов. Они в ряде случаев могут быть

направлены непосредственно в основное производство с возвратом на одну из его стадий, могут служить сырьем для других производств. Существуют производства, где пыль используется непосредственно в качестве целевого продукта, как при получении форсуночной сажи путем сжигания при недостатке воздуха нефтепродуктов или горючих газов.

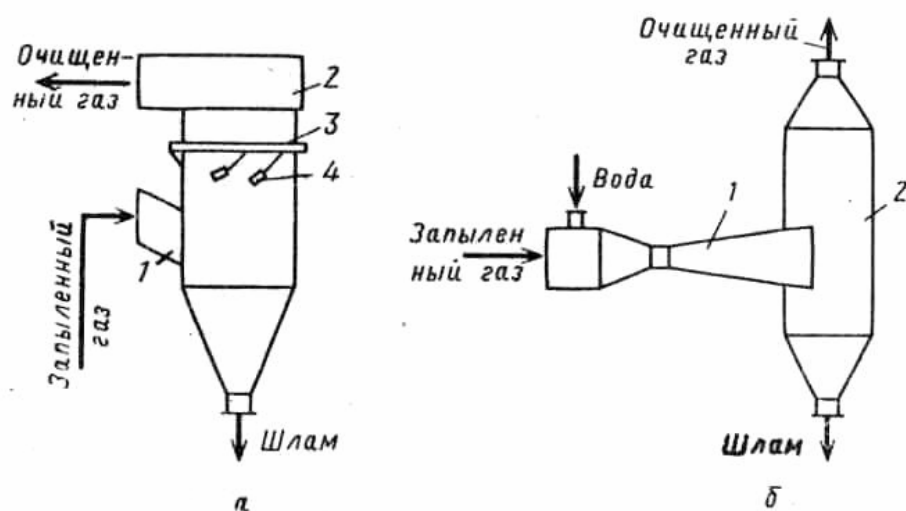


Газопромыватели с подвижной насадкой:

а — с цилиндрическим слоем: 1 — опорная решетка; 2 — шаровая насадка; 3 — ограничительная решетка; 4 — оросительное устройство; 5 — брызгоуловитель; б — с коническим слоем форсуночный и эжекционный: 1 — корпус; 2 — опорная решетка; 3 — слой шаров; 4 — брызгоуловитель; 5 — ограничительная решетка; 6 — форсунка; 7 — емкость с постоянным уровнем жидкости



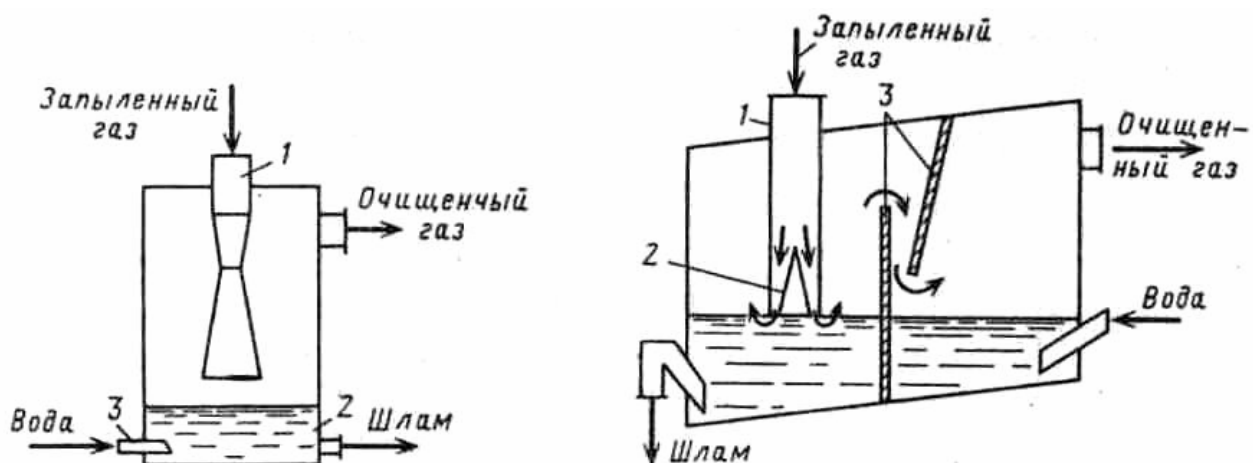
11.



Мокрые пылеуловители:

а — циклон с водяной пленкой: 1 — входной патрубок; 2 — выходной патрубок; 3 — кольцевой коллектор; 4 — сопло;
б — скруббер Вентури с выносным каплеуловителем: 1 — труба-распылитель; 2 — циклон-пылеуловитель

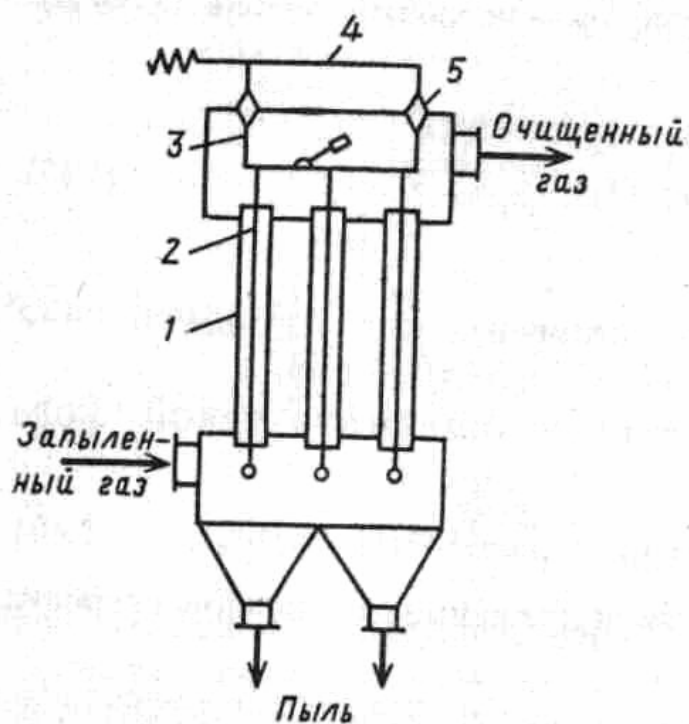
12.



Пылеуловитель ударно-инерционного действия:
 1 — входной патрубок; 2 — резервуар с жидкостью; 3 — сопло

Скруббер Дойля (1 — труба; 2 — конус; 3 — перегородки)

13. 14.



15.

5. Обзор методов очистки газов от различных видов газообразных токсичных веществ.

5.1. Денитрификация.

Адсорбционные методы.

Адсорбция активными углями. Поглощение протекает достаточно эффективно, однако считается, что возможен значительный разогрев, приводящий к возгоранию угля или даже взрыву. Сильнее сорбируется диоксид азота, а уголь способен создавать восстановительную среду и восстанавливать NO_2 до NO . Кроме того угли характеризуются низкой механической прочностью.

Адсорбция силикагелями и алюмогелями. Адсорбционная способность по NO_x у силикагелей несколько ниже, чем у углей, однако они свободны от недостатков, указанных выше для активных углей. Может быть достигнута остаточная концентрация NO_x до 0,005 %.

Поглотительная способность высококремнеземистых кислотостойких цеолитов (на основе морденита) в активированном состоянии при малых парциальных давлениях NO_x на 1-2 порядка выше, чем у силикагелей. Емкость этих молекулярных сит по NO_x в зависимости от условий находится в пределах 2-10%. Процессы поглощения могут сопровождаться диспропорционированием NO на NO_2 и N_2O , последний присутствует в газах, прошедших очистку.

Адсорбция анионитами. Процесс поглощения NO_x низкоэффективен, т.к. образуется NO и кислота за счет присутствующей влаги, а данные материалы имеют малую кислотоустойчивость.

Окисление NO до NO_2 кислородом воздуха способствует повышению эффективности адсорбции. Молекулярные сита (цеолиты) способствуют окислению нитрозных газов, как катализаторы.

Торфощелочные сорбенты. Смесь торфа и извести-пушенки – дешевый и доступный сорбент, может использоваться в аппаратах кипящего слоя. При

начальном содержании NO_x 0,1-2% и времени контакта 1,6-3 с степень извлечения NO_x достигает 96-99%, а остаточное содержание 0,01-0,04%. Может быть использован торф, пропитанный аммиаком, или аммиак вводится в кипящий слой. При реализации метода для очистки газов муфельной печи могут быть использованы газы непосредственно из камеры, не прошедшие через катализатор. Отработанный сорбент применяется как азотное и гуминовое удобрение.

В качестве других дешевых и доступных сорбентов могут быть использованы бурые угли, фосфатное сырье, лигнин, известняк, известь, сланцевая зола.

Полимерные сорбенты. Имеются сведения об использовании сорбентов на основе стирола, дивинилбензола и трибутилфосфата.

Абсорбционные методы.

Процессы, также как и адсорбционные, обычно интенсифицируются при окислении NO до NO_2 . Окисление осуществляют в газовой или жидкой фазе. Наиболее активным окислителем является раствор KBrO_3 , несколько менее активны HNO_3 , KMnO_4 , H_2O_2 . Известно, что скорость окисления оксида азота перманганатом калия в интервале pH 4-9 примерно постоянна, а за его пределами снижается. Например, для газа, содержащего 1-10 мг/м³ NO при концентрации KMnO_4 в растворе от $6 \cdot 10^{-3}$ до $3 \cdot 10^{-1}$ моль/л в слабокислой среде в струйном абсорбере эффективность удаления оксида азота составляет 96-100%. Для абсорбции используют воду, растворы щелочей, кислоты и окислители, о которых мы сказали. При абсорбции водой NO_2 из окисленных нитрозных газов в газовую фазу выделяется образующийся при этом NO , поэтому процесс окисления и абсорбции проводят циклически. При абсорбции растворами щелочей смеси NO и NO_2 наиболее активны в убывающем порядке KOH (1), NaOH (0,84), Ca(OH)_2 (0,8), Na_2CO_3 (0,78), K_2CO_3 (0,63). Активность KOH принята за единицу, исходные растворы имели концентрацию 100 г/л, время проскока газа – 10 мин. Окисление нитрозных газов перед абсорбцией

осуществляют как указано выше и в газовой фазе, используя для этой цели специально генерируемый озон и другие окислители.

Селективные абсорбенты. В отсутствие в газовой фазе кислорода могут быть использованы растворы комплексообразующих солей FeSO_4 , FeCl_2 и др. Взаимодействие с ними наиболее эффективно протекает при 20-40°C. Образующиеся комплексы железа $\text{Fe}(\text{NO})\text{SO}_4$ и $\text{Fe}(\text{NO})\text{Cl}_2$ разлагаются при повышении температуры, первый из них нагревают для выделения NO и возвращения раствора в цикл производства до 95-100°C. Предел растворимости оксида азота при 20-25°C соответствует соотношению $\text{NO}/\text{Fe}^{2+} = 1/1$. Присутствие серной и азотной кислот снижает поглотительную способность. Серная кислота используется для поглощения NO_2 или смеси NO и NO_2 с образованием нитрозилсерной кислоты, выделяющей оксиды азота при разбавлении или нагревании.

Абсорбционные методы применяются также в сочетании с восстановительными процессами, в качестве восстанавливающих оксиды азота соединений применяют $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, NaHSO_3 , CH_2O (формальдегид), $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ (щавелевая кислота), $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (мочевина), гидроксилламин, разные амины, аминспирты, политионаты, тиокарбаматы, соли фосфорных кислот, сульфаминовую кислоту, формиат аммония, комплексы сульфата двухвалентного железа с гидразином или ЭДТА. Возможно и более сложное сочетание процессов, такое, как окислительно-абсорбционно-восстановительный цикл.

Считаются перспективными регенеративные абсорбционные методы, когда абсорбент может быть использован повторно. К таковым относятся соли металлов, помимо солей двухвалентного железа, также соединения Co, Ni, Cu, Mn, Sn, V и пр., дающие нитрозильные комплексы. В особенности интересны хелатные соединения: ацетилацетонаты, оксалаты, цитраты, имидоацетаты, нитрилтриацетаты, комплексы с ЭДТА. Растворы на основе солей двухвалентного железа, содержащие одновременно комплексообразователь и восстановитель, извлекают и восстанавливают NO до азота и N_2O .

Окислившиеся комплексы можно восстановить электролитически. Железо (III) снова восстанавливается до двухвалентного без разрушения хелатных комплексов. Также интересен процесс поглощения и восстановления монооксида азота растворами сульфита и полиитионата натрия в щелочной среде. Установлено, что процесс восстановления с выделением азота протекает быстро и необратимо.

Разложение гетерогенными восстановителями.

Наряду с поглощением оксидов азота, как указано выше, при повышенных температурах ($500-1000^{\circ}\text{C}$) довольно активно происходит реакция их восстановления углем (графитом, коксом), при этом происходит также окисление угля кислородом. Существуют сложнооксидные катализаторы, ускоряющие окислительно-восстановительные процессы с участием угля при температурах от $\sim 300^{\circ}\text{C}$. Другим гетерогенным восстановителем, работающим при существенно более низких температурах, является карбамид (мочевина) $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, в процессе восстановления образуются углекислый газ, вода, азот. Процесс осуществляется с использованием карбамида в виде порошка, гранул, а также нанесенного на пористые носители или сформованного вместе с ними. Степень очистки газов от NO может достигать 85-99% и более.

Разложение гомогенными восстановителями.

При температуре выше 200°C NO взаимодействует с аммиаком и образует безвредные вещества воду и молекулярный азот. В присутствии паров воды взаимодействие может начинаться уже при $30-40^{\circ}\text{C}$, лучше данный метод реализуется для высокоокисленных нитрозных газов. Образуются нитрит и нитрат аммония, которые разлагаются при дальнейшем нагревании газов с образованием воды, азота, кислорода. Первый – при $70-80^{\circ}\text{C}$, второй – при $230-$

240⁰С. Метод требует введения стехиометрического количества аммиака. При начальном содержании NO_x 0,4 об.% и соблюдении стехиометрии по оксидам азота и аммиаку степень разложения солей достигает при 250⁰С 98%, а при 300⁰С – 100%. Обычно для этого требуется дополнительное окисление имеющихся нитрозных газов и дозированный подвод в зону очистки некоторого количества газов непосредственно из печи.

Другими восстановителями являются углеводороды (природный газ), оксид углерода СО, пиридин, пары мочевины, водород. Без катализаторов реакции протекают при температуре порядка 1000⁰С (по другим источникам 700-2000⁰С). Степень разложения NO_x в слабоокисленных нитрозных газах достигает 92-96%, содержание NO_x в обезвреженных газах – 0,05-0,1%. Процесс считается наиболее приемлемым при содержании нитрозных газов более 5 об.%. При низких начальных концентрациях оксидов азота (не более 0,2-0,7 об. %) эффективность не превышает 47-55%.

Селективное каталитическое восстановление.

Реакции осуществляются на катализаторах, содержащих платиновые металлы или на оксидных (сложнооксидных) катализаторах, как правило, нанесенных на различные формы носителей. Восстановителями являются метан и другие углеводороды (природный, коксовый, нефтяной газ), монооксид углерода, водород, азотно-водородная смесь. Продуктами таких реакций являются азот, вода, углекислый газ. Достижимые остаточные количества NO_x составляют $5 \cdot 10^{-4}$ - $5 \cdot 10^{-2}$ об. % при достаточно высоких объемных скоростях потока газа через катализаторы ($2-12 \cdot 10^4$ ч⁻¹). Процессы экзотермичны и имеют следующие ориентировочные температуры зажигания 450-480⁰С – для метана, 350⁰С – для пропана и бутана, 150-200⁰С для водорода и оксида углерода. Реакции осуществляются в наиболее благоприятном режиме при начальном содержании оксидов азота до 0,5% и кислорода – не более 4-5%.

Восстановление оксидов азота аммиаком ускоряется при использовании оксидных или платиносодержащих катализаторов. Реакции протекают селективно при относительно невысоких температурах (180-400⁰C), они слабо экзотермичны. Возникают в них как правило азот и вода (иногда закись азота N₂O). Процесс может протекать таким образом, что аммиак будет реагировать преимущественно с оксидами азота, а не с кислородом. Хотя считается, что в случае присутствие кислорода в отходящих газах он благоприятствует протеканию процесса. Существуют катализаторы, на которых в довольно широком интервале температур (например, 220-450⁰C) аммиак окисляется кислородом до азота и воды. Иногда возникают определенные трудности состоящие в том, чтобы не допустить образования аммонийных солей, забивающих поверхность катализатора.

При 600-1000⁰C оксиды азота разрушают на катализаторах на кислород и азот без участия восстановителей.

Физические методы.

Существуют методы, основанные на воздействии на отходящие газы специально подобранного по мощности и длине волны лазерного излучения или пучка ускоренных электронов (электронная пушка). Это приводит к разрушению оксидов азота. Понятно, что методы связаны с довольно большими техническими трудностями, а также опасностью возникновения вторичного жесткого излучения, от которого необходимо защищать персонал. Имеется возможность появления аэрозолей и взвесей твердых частиц, что требует дополнительной системы улавливания.

5.2. Десульфуризация (очистка от оксидов серы, SO₂, H₂S, CS₂, меркаптанов) и очистка от галогенов и их соединений.

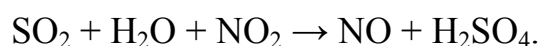
Для удаления из отходящих газов диоксида серы используют абсорбционные методы. В качестве реагента может служить вода. Однако, растворимость сернистого газа в ней относительно невелика, что требует больших объемов поглотителя и абсорберов (скрубберов). Для повышения растворимости SO_2 применяют щелочные растворы, в том числе, где это возможно, морскую воду, имеющую слабощелочную реакцию. Абсорбционным методом можно воспользоваться без предварительного обеспыливания газов, с использованием суспензий извести, известняка. Из получаемого шлама может быть изготовлен гипс, если провести дополнительную операцию окисления сульфита кальция воздухом при повышенном давлении. Помимо этого для извлечения диоксида серы из газов применяют рекуперационные методы с регенерацией хемосорбентов, таких как оксид-гидрооксид магния (магnezитовый метод), суспензия оксида цинка. Полученные сульфиты разлагают термически и получают, например, сжиженный диоксид серы. Полученные оксиды металлов вновь направляются в процесс газоочистки. Может быть использован способ с применением карбоната натрия, раствора аммиака. В таком случае, например, получаемый гидросульфит аммония выпускается в качестве товарной продукции. Часть описанных методов может быть использована без предварительного охлаждения газов. Как абсорбенты могут быть использованы и такие соли, как формиаты щелочных металлов с получением сероводорода. Применяют абсорбцию расплавами солей (карбонаты щелочных металлов).

Сероводород можно извлечь из газов также абсорбционными методами. Реагентами служат карбонаты щелочных металлов. Регенерация растворов проводится нагреванием под вакуумом. Кроме того, в качестве реагентов могут быть взяты этаноламины, фосфат калия (селективно поглощает сероводород в присутствии SO_2), аммиачный раствор, арсенатно-содовые растворы, цианамид кальция, суспензии. Получаемые из растворов соды и железного купороса, щелочные растворы гидрохинона и пр. Для извлечения сероуглерода CS_2 , серооксида углерода COS , используют предварительную конверсию их до H_2S

на железохромовых катализаторах. Меркаптаны RSH хорошо поглощаются щелочными растворами с последующим окислением до ди- и полисульфидов $R-S-(S)_n-S-R$, выпадающих в осадок.

Адсорбционные методы удаления SO_2 с применением твердых поглотителей основаны на использовании известняка, доломита, извести. Возможна обработка дымовых газов оксидом марганца $MnO_x \cdot nH_2O$ с образованием сульфата марганца, который затем регенерируется аммиаком в водной суспензии с получением сульфата аммония. Применяются углеродные сорбенты, на которых происходит каталитическое окисление сернистых соединений и при регенерации водой образуется раствор серной кислоты. В качестве сорбентов могут применяться кислотоустойчивые цеолиты.

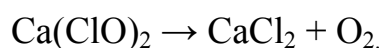
Каталитический метод очистки сернистых газов основан на окислении до SO_3 за счет введения в дымовые газы диоксида азота:



Полученные газы, содержащие пары серной кислоты, подвергают окислению воздухом, затем отмыывают пары серной кислоты и образовавшийся оксид N_2O_3 крепким раствором серной кислоты, что приводит к возникновению нитрозилсерной кислоты. Ее продувают воздухом, выделяется NO_2 и серная кислота, которую вновь направляют на отмывку дымовых газов, а часть используют как товарный продукт. Диоксид азота идет снова на очистку газов, а избыточное количество поглощается водой, образуя азотную кислоту. Может быть использован другой вариант с окислением SO_2 на ванадиевом сернокислотном катализаторе с последующей отмывкой триоксида серы кислотой с повышением ее концентрации.

Галогены и их соединения могут быть извлечены из отходящих газов также абсорбционным путем. Для очистки от фторсодержащих соединений используют абсорбцию водой. Фтористый водород и тетрафторид кремния, встречающийся в отходящих газах, хорошо растворимы в воде. SiF_4 образует в ходе последовательных реакций раствор кремнефтористоводородной кислоты. При поглощении фтористого водорода растворами аммонийных солей

образуется фторид аммония. Раствор может быть регенерирован путем осаждения фторида натрия при помощи соды за счет различия растворимости солей в щелочных растворах. Хлор извлекают путем реакции с растворами щелочей (гидрооксиды натрия, кальция) с получением хлоратов, которые могут быть использованы. Как дезинфицирующие вещества или подвергнуты термokatалитическому разложению:



Сорбентами хлора являются также четыреххлористый углерод, четыреххлористый титан, хлориды серы, раствор хлорида железа (II), где происходит окисление железа до трехвалентного (трихлорид используется как товарный продукт). Хлористый водород достаточно легко поглотить водой или растворами щелочей (карбонатов). Наиболее дешевый абсорбент – известковое молоко, при этом получают товарный хлорид кальция. Бром поглощают также щелочными растворами или растворами бромидов (с образованием кислородных соединений брома или полибромидов). Растворы могут быть подвергнуты регенерации с отдувкой брома. Хорошим поглотителем брома является раствор дибромидов железа (возникает трибромид). При улавливании брома диоксидом серы в водной среде образуются бромистоводородная и серная кислота, которые улавливают затем в виде капель.

При адсорбционном поглощении соединений фтора известняком получают товарный флюорит. Фторид водорода может быть извлечен при помощи волокнистых ионообменных материалов с их регенерацией щелочными растворами. Газообразный хлор поглощается лигнином и лигносульфатом, являющимися крупнотоннажными отходами химической переработки древесины и прочего растительного сырья. Твердыми поглотителями хлорида водорода служат хлорокислоты меди, железа, сульфаты меди, свинца, кадмия, соответствующие фосфаты. При этом образуются комплексные соединения, включающие две молекулы HCl . В качестве поглотителей могут быть применены разные промышленные отходы

щелочного характера: шлаки, зола, глины, отходы цеолитного производства и пр.

Улавливание йода и иодида водорода рекомендуется осуществлять при помощи влажных активных углей или ионообменных материалов (анионитов).

5.3. Катализаторы на основе ВПЯМ – перспективный тип каталитических материалов

Проблема комплексной очистки отходящих газов от токсичных компонентов стоит особенно остро и актуально в градопромышленных агломерациях. Среди существующих методов очистки газовых выбросов: адсорбционного, мембранного, биологического, термического и каталитического, различные варианты последнего становятся доминирующими в современном мире и требуют разработки новых, композиционных материалов с характеристиками, превосходящими известные, сочетающие заданные структуру и свойства от нано- до макроструктуры.

На производство катализаторов, предназначенных для решения экологических проблем, сейчас в мире затрачивается больше средств, чем на получение катализаторов для химической промышленности или нефтепереработки. Многочисленные исследования, проводимые в Российской Федерации и за рубежом, сосредоточены на поиске новых материалов для носителей катализаторов - жаростойких, прочных, с высокоразвитой поверхностью и низким гидравлическим сопротивлением, выдерживающих высокие удельные нагрузки и обладающих длительным ресурсом работы, доступных по стоимости для применения в химической промышленности, энергетике, транспорте, экологии.

Одним из наиболее перспективных по совокупности характеристик носителей катализаторов являются высокопористые ячеистые материалы (ВПЯМ). Активные исследования по применению высокопористых материалов

в качестве носителей катализаторов начались лишь в последние годы, хотя сам класс материалов известен с середины XX века.

Актуальной проблемой остается разработка способов получения композиционных ВПЯМ с заданными характеристиками для их применения в промышленном катализе, методов анализа структуры и свойств поверхности в объеме высокопористых композиционных материалов. Актуально и востребовано применение ВПЯМ в технологиях очистки газовых выбросов промышленности и транспорта.

Наиболее востребованы современной промышленностью каталитические блоки при минимальных размерах, обеспечивающие высокую степень конверсии, термостабильность и длительный ресурс работы. Блочные носители могут быть керамическими или металлическими (рисунки 5.1; 5.2).

Впервые катализаторы очистки газов в виде пакетов с множеством тонких фарфоровых трубок, стержней, расположенных в шахматном порядке, покрытых платиной (0,06-0,07мм), были разработаны в 50-е годы в США. Однако более совершенными в конструктивном отношении и по газодинамическим характеристикам, механически прочными и термически устойчивыми оказались монолитные керамические носители с регулярными сквозными отверстиями ($d \sim 1-2$ мм) в виде сот различной формы. Практическое применение в США и ФРГ они получили после разработки и освоения промышленного выпуска таких носителей фирмами "Корнинг Гласс" и "Энгельгард". В качестве материала для изготовления керамических блочных катализаторов обычно используют кордиерит $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$, хотя были проведены многочисленные исследования по применению других соединений (оксид алюминия, оксид циркония, муллит, титанат алюминия, карбид кремния). Кордиерит дешев и относительно доступен, обладает очень малым коэффициентом термического расширения, стоек к термоударам. На этот пористый блочный носитель можно сразу наносить активную фазу, однако, его поверхность незначительна, а размер пор не подходит для катализа.

Такие же катализаторы, но на блоках с более крупными каналами, используются фирмами «Сименс» и «БАСФ» для очистки отходящих газов установок нанесения лаков и красок, сушки полимерных изделий, котельных установок. Они монтируются непосредственно в газоходах. Сопротивление блока составляет менее $2 \cdot 10^3$ Па при объемной скорости подачи газа до $200 \cdot 10^3$ ч⁻¹.

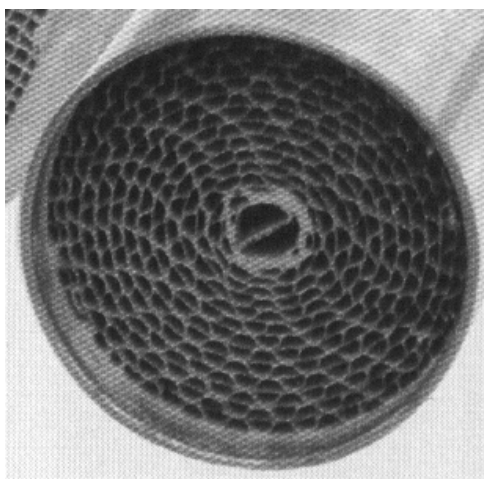


А

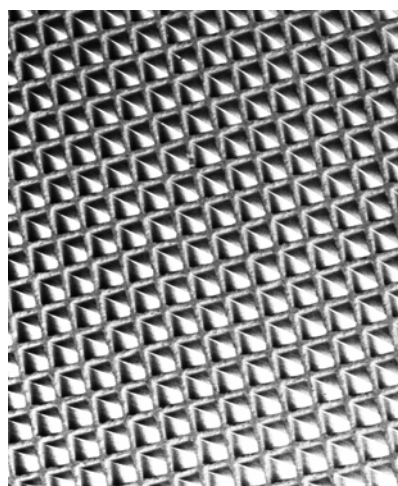


Б

Рис. 5.1- Носители катализаторов с неорганизованной структурой
А-керамические насыпные элементы; Б- проволочные маты



А



Б

Рис. 5.2- Сотовые носители катализаторов
А-металлические; Б- керамические

В связи с требованиями снижения газодинамического сопротивления, повышения теплопроводности катализаторов очистки газов промышленностью

востребованы исследования по замене носителей на основе керамики на металлы и их сплавы в виде волокон, гофрированных металлических лент, пористых блоков. Основное промышленное применение находят металлические катализаторы на основе нихрома и нержавеющей сталей, содержащие Pt, Pd и другие металлы 8-й группы. Преимущества катализаторов на металлических носителях становятся очевидными при сравнении их с катализаторами на оксидных носителях в процессах очистки промышленных газов. В сравнительных условиях катализаторы из платиновых металлов на металлических носителях оказываются более термостабильными (выдерживают перегревы до 800-1050°C), долговечными, обеспечивают глубокое окисление в отдельных случаях при более низких температурах.

Для достижения максимально быстрого начала работы катализатора, необходим материал с минимальной теплоемкостью и максимальной теплопроводностью. Хорошая теплопроводность металлических блоков предотвращает местные перегревы и возможность спекания каталитического слоя, а малая теплоемкость ускоряет прогрев катализатора при начале работы. Термостойкость металлических носителей не меньше, чем у кордиеритовых, и превышает термостойкость каталитического слоя. Все металлические носители можно разбить на две группы: материалы с неорганизованной и организованной макроструктурами.

Первая группа состоит из проницаемых порошковых материалов, макроструктуры которых, несмотря на определённые статические закономерности, образованы случайным расположением структурообразующих элементов (частицы или волокна). Проницаемые порошковые материалы (ППМ) обладают пористостью 20-45% и размером каналов 10-200 мкм, а проницаемые волокнистые материалы (ПВМ) 30-80% и 20-300 мкм соответственно. Вторая группа состоит из сетчатых, ячеистых и проницаемых сотовых материалов, макроструктуры которых организованы по заранее известному алгоритму. По исходному виду, конфигурации, методам

предварительной обработки и нанесения активных компонентов металлические носители можно разделить на группы:

- 1) проволочные материалы (спирали, сетки и др.)
- 2) гладкие и гофрированные листы, ленты из различных сплавов, сворачиваемые в соты;
- 3) блоки из проницаемых ячеистых металлов.

В настоящее время основная масса металлических носителей катализаторов изготавливается из очень тонкой - 40-50 микрон хромалитированной нержавеющей стали. После отжига при 1200 °С листы стали формуется в рифленые с синусоидальной или трапециевидальной формой изгибов и сворачиваются спиралью в цилиндры. Затем сформированные блоки скрепляются сваркой электронным лучом или чаще всего пайкой при 1200 °С в вакууме, одновременно с установкой в демпфирующую термическое расширение оболочку. После нанесения каталитического слоя, объем газовых каналов в металлических носителях (72%) больше, чем в керамических (57%) при одинаковом сечении блоков. Это снижает гидравлическое сопротивление. Использование рифленых листов (500000 ячеек в 2-литровом блоке) повышает турбулизацию газового потока, увеличивает контакт газов с поверхностью и эффективность работы катализатора, уменьшает вес и размеры блоков по сравнению с керамическими.

Основные характеристики металлических сотовых носителей [93]:

Состав: 15-20% Cr, 4-5% Al, 0-2% Si, 01-03%Y, Fe до 100%

Число ячеек на см ²	62-93
Толщина стенок, мм	0,05
Удельная поверхность, м ² /дм ³	3,2
Объемная плотность, г/см ³	1,25
Термический коэффициент расширения, (10 ⁻⁶ /C)	12
Максимальная рабочая температура, °C	1100

При анализе пригодности металлических носителей для высокопроизводительных процессов катализа необходимо исходить из функциональных требований к ним:

- 1) высокая проницаемость;
- 2) высокая прочность и вибростойкость;
- 3) высокая жаростойкость и термостойкость;
- 4) высокий коэффициент внешней диффузии.

Показано, что в кинетической области реакций блочные катализаторы всегда эффективнее, причем наиболее выгодны блоки с большим числом тонких отверстий. Однако блочные катализаторы в виде массива параллельных каналов не могут обеспечить однородность процесса по сечению блока, необходимо поперечное выравнивание состава потоков в отдельных каналах, что возможно при разрыве системы сплошных каналов. Регулярная система сравнительно коротких каналов с разрывом между ними обеспечивает доступность поверхности каждого блока, что улучшает использование внутренней поверхности каталитического слоя, а также позволяет уменьшить внешнее диффузионное сопротивление в каналах. Наибольший интерес представляет структура носителя, состоящего из хорошо обтекаемых потоком элементов слоя, обеспечивающих наименьшее его гидравлическое сопротивление, в котором пограничный слой набегающего потока регулярно разрушается, в результате чего массо- и теплообмен между ядром потока и поверхностью определяется толщиной пограничного слоя в неустановившемся режиме. Высокопористые проницаемые ячеистые материалы (ВПЯМ) по сравнению с другими проницаемыми материалами, обладает рядом существенных структурных особенностей, обуславливающих его специфические гидравлические, физические, прочностные характеристики. Высокое значение открытой пористости, (80 – 97) % и сравнительно большой размер «окон» между ячейками, регулируемый от 0,3 до 4,0 мм, в сочетании с отсутствием полностью закрытых ячеек, обеспечивает значение коэффициента проницаемости ВПЯМ порядка $(0,8-5,0) \cdot 10^{-8} \text{ м}^2$, т.е. по проницаемости ВПЯМ

превосходит все другие проницаемые материалы на 1-5 порядков. Макроструктура ВПЯМ (рисунок 5.3), при прохождении через которую потока жидкости или газа, даже при малых числах Рейнольдса, происходит его турбулизация, интенсивное перемешивание контактирование с поверхностью может быть использована в различных процессах тепло- и массообмена.

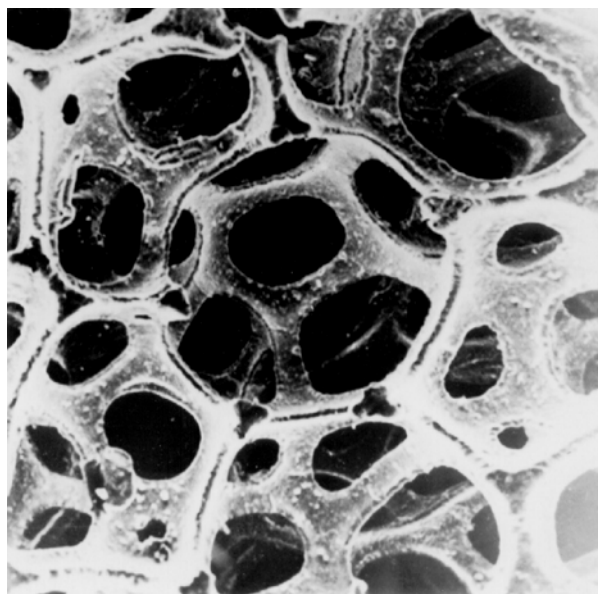


Рис. 5.3 - Макроструктура ВПЯМ (увеличение x5)

В связи с этим каталитические процессы протекающие во внешнEDIффузионном режиме, более эффективны на ячеистых катализаторах, чем на сотовых. Это преимущество особенно существенно для промышленного катализа.

Из всех известных проницаемых материалов только высокопористые ячеистые материалы оказались способны обеспечить комплекс предъявляемых к ним противоречивых требований: быть и сверхлегким, и достаточно прочным, иметь предельно низкое гидравлическое сопротивление и обеспечивать высокую степень очистки, обладать не только высокой коррозионной стойкостью, но и стойкостью к воздействию высоких температур.

ВПЯМ - НОВЫЙ КЛАСС ВЫСОКОПРОНИЦАЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ

Способы получения ВПЯМ

Идея использовать структуру сетчато-ячеистого ППУ, как основу для получения высокопористых проницаемых ячеистых материалов (ВПЯМ): металлов, сплавов, керамик стала получать реальные воплощения с начала 70-х годов. В настоящее время существует, по крайней мере, 5 принципиально различных способов получения ВПЯМ с использованием для этого ППУ в качестве первоосновы: литейный, шликерный, химический, гальванический, газофазный.

Метод литья заключается в том, что у сетчато-ячеистого ППУ предварительно утолщают перемычки, например пропиткой парафином, до остаточной пористости (96 – 85) %, далее в герметизируемой емкости поры заполняют термостойкой порошковой смесью, нагревом удаляют органические компоненты, после этого структуру образовавшихся канальных пор заполняют под давлением расплавом металла с низкой вязкостью. После остывания формовочную смесь удаляют. Подобным способом фирма Aerospace Corporation в Окленде, США освоила производство ВПЯМ на основе литейных алюминиевых сплавов под фирменной маркой DUOCEL.

Сущность ряда способов получения металлических ВПЯМ (газофазного, шликерного, химического, гальванического) заключается в нанесении на всю поверхность перемычек пенополиуретана металлического слоя и в последующей термической обработке. Термообработка состоит из двух основных стадий: а) удаление органических составляющих композиции при температурах деструкции органики; б) спекание, если это необходимо, при температурах $T_{сп}=0,7-0,9 T_{пл}$, где $T_{сп}$ - температура спекания, $T_{пл}$ - температура плавления спекаемого материала.

При термообработке и спекании происходит фиксация структуры ВПЯМ и окончательное ее формирование. Внутренняя структура, прочностные и гидравлические характеристики ВПЯМ определяются в основном параметрами структуры исходного пенополиуретана, количеством и видом нанесенного на ППУ металла. Газофазный метод реализуется, например, путем восстановления на поверхности ППУ карбониллов металлов. Шликерный, химический, гальванический способы получения ВПЯМ и их комбинации в России разрабатывались в Республиканском инженерно-техническом центре порошковой металлургии с НИИ проблем порошковой технологии и покрытий. Спектр известных в настоящее время ВПЯМ, полученных дублированием структурообразующей модели из ППУ, достаточно обширен, также как принципиально известны области их возможного применения, и более актуальной задачей, чем создание новых наименований ВПЯМ, является усовершенствование и удешевление технологий их производства, а также поиск и обоснование новых сфер их использования.

Особенности структуры металлических ВПЯМ

Высокопористые проницаемые ячеистые металлы и сплавы (ВПЯМ) с относительной плотностью 3-20 %, соответственно с пористостью 97-80 %, благодаря однородности и связности, непревзойденной проницаемости пространственной структуры потенциально могут найти самые разнообразные применения. В то же время для широкого круга возможных потребителей они до сих пор не известны.

Традиционные способы получения высокопористых проницаемых структур металлов путем спекания металлических порошков с улетучивающимися порообразователями, сеток, волокон могут обеспечить пористость от 40 до 85%. Основным недостатком перечисленных традиционных методов в том, что ими не обеспечивается высокая связность и однородность

пространственных элементов структуры, пор и матричного каркаса. В то же время с 50-х годов промышленно освоено производство органической практически идеальной пористой структуры – пенополиуретана (ППУ). Эластичный ППУ, у которого удалены перепонки, представляет собой трехмерную ячеистую сеть. Следует особо отметить, что его пористость составляет 97-98 %. Основным структурным элементом пенополиуретанов является ячейка, представляющая собой по форме вытянутый пентагональный эллипсоид вращения. Среднее отношение размера большой оси, направленной вдоль направления вспенивания, к размеру двух равных осей, направленных перпендикулярно к направлению вспенивания и располагающихся чаще всего в плоскости листа ППУ, составляет 1,2 – 1,3.

Каркас ячеек составляют трехгранные перемычки, которые сходятся в узлах по четыре. Каждая ячейка окружена в среднем двенадцатью соседними и имеет 12 граней. Если данная ячейка по размерам несколько больше среднего размера, то ее окружают соответственно больше двенадцати соседей. А если она меньше среднего размера, то соседей и граней соответственно меньше двенадцати. «Окна» между соседними ячейками, ограниченные преимущественно пятью перемычками, по размерам составляют 0,45-0,60 от среднего диаметра ячеек. Эластичные ППУ на сложных полиэфирах получают со средними размерами ячеек регулируемые от 0,6 до 5,0 мм.

Получаемые ВПЯМ на основе металлов, сплавов и керамики обладают тем существенным отличием от других высокопористых материалов, что их размер пор, изменяющийся в диапазоне 0,5 - 4,5 мм, не зависит от величины пористости, которая в свою очередь варьируется от 80 до 98 %.

В зависимости от способа получения, вида металла, особенностей технологических режимов у ВПЯМ имеются различия в микроструктуре матрицы, перемычек. На месте удаленного ППУ, кроме ВПЯМ полученных методом литья, сохраняется канальная пористость. Объем трехгранных канальных пор составляет 2-3 % от общего объема материала и они составляют

трехмерную связную сеть пронизывающую все перемычки. Для суспензионного метода получения характерно присутствие в металлической матрице присутствие микропор. Микропористость матрицы, например, для развития удельной поверхности и капиллярных свойств, можно регулировать в довольно широких пределах от 5 до 30 %. В химическом и газофазном методах получения металл покрывает поверхность ППУ более или менее равномерным слоем. У шликерных ВПЯМ, в силу реологических особенностей растекания суспензий, утолщены узлы, где сходятся перемычки. У ВПЯМ полученных гальваническим методом утолщены ребра трехгранных перемычек и как уже отмечалось на макро- уровне внешние части листов ВПЯМ более плотные, чем внутренние, рисунки 5.4, 5.5. У ВПЯМ сплавов полученных по суспензионно-электрохимической технологии перемычки имеют двухслойное строение. Внешние слои, полученные гальванически, практически компактные, а внутренние имеют микропористость.



Рис. 5.4 Внутренняя структура перемычки никелевого ВПЯМ



Рис. 5.5 Внешний вид перемычек ВПЯМ

Высокопористые проницаемые ячеистые материалы по сравнению с другими проницаемыми материалами, обладает рядом существенных структурных особенностей, обуславливающих его специфические гидравлические, физические, прочностные характеристики. Высокое значение открытой пористости, (80 – 97) % и сравнительно большой размер «окон» между ячейками, регулируемый от 0,3 до 4,0 мм, в сочетании с отсутствием полностью закрытых ячеек, обеспечивает значение коэффициента проницаемости ВПЯМ порядка $(0,8-5,0) \cdot 10^{-8} \text{ м}^2$, т.е. по проницаемости ВПЯМ превосходит все другие проницаемые материалы на 1-5 порядков.

При высоком свободном объеме ВПЯМ имеют сравнительно низкую удельную поверхность, что обусловлено высокой степенью связности структуры и незначительной микропористостью. Поверхность металлического ВПЯМ характеризуется холмистым микрорельефом с характерным размером 1-5 мкм, образовавшимся в процессе слияния сферических частиц порошка, а также ступенчатым микрорельефом, сформировавшимся в результате перекристаллизации, протекающей в объеме частиц. Сферические частицы порошка никеля, состоящие из слоев толщиной 0,1 мкм и имеющие "луковичную" структуру, в процессе термообработки приобретают огранку, вследствие образования равновесной зеренной структуры с регулярной решеткой.

При эксплуатации металлических ячеистых высокопроницаемых катализаторов в окислительных средах большое значение имеет окалиностойкость ВПЯМ. Предельные температуры эксплуатации ВПЯМ в окислительной среде не должны превышать 650 °С для никеля и 800 °С для нихрома. Анализ кинетических закономерностей окисления ВПЯМ показывает, что окисление материала, как и других пористых металлов, описывается степенным уравнением с показателем степени 0,2-0,3. Окисление начинается на внешней поверхности материала матрицы, распространяясь в дальнейшем по поверхности микропор и микродефектов.

Получение и свойства каталитического слоя платины на поверхности оксида алюминия в ВПЯМ-носителях.

Нанесение платиновых металлов на ВПЯМ-носители.

Катализаторы окисления обычно содержат платину, палладий или их комбинацию. Палладий более эффективен в реакциях окисления оксида углерода, олефинов и метана. В отношении ароматических соединений эффективность их одинакова, а в отношении парафинов платина более активна. Это объяснимо тем, что каталитическая реакция всегда начинается со стадии адсорбции, где парафинам требуется дегидрогенизация, платина же как самый эффективный катализатор гидрогенизации-дегидрогенизации в данном случае наиболее эффективна. При температурах 600-900 °С частицы платины быстро агрегируются в окислительной среде и незначительно в восстановительной. Палладий наоборот более стоек в окислительной среде и на оптимальных носителях превосходит платино-родиевые композиции по ресурсу работы. С другой стороны, такие яды как свинец и фосфор, блокирующие активные центры катализатора, действуют на платину гораздо медленнее, чем на палладий. Кроме того, скорость взаимодействия оксидов азота и углерода в восстановительной среде на палладии ниже, чем на платине.

Важной ролью платины в биметаллических катализаторах остается ее стойкость к отравлению. В трехкомпонентных катализаторах также необходим родий в дополнении к платине и палладию.

Активности платины и палладия недостаточно для восстановления оксидов азота оксидом углерода, из-за его ингибирующего действия на эти металлы. Родий обладает большей адсорбционной емкостью по отношению к кислороду и существенно расширяет границы окна эффективности катализатора по соотношению воздух/топливо. К тому же, родий не ингибируется адсорбцией оксида углерода и слабее других металлов восстанавливает оксиды азота до аммиака в восстановительной среде. Родий очень чувствителен к отравлению фосфором и свинцом. При высокой температуре в окислительной среде родий окисляется до Rh_2O_3 и может образовывать твердые растворы в слое оксида алюминия.

Среди известных способов получения каталитического слоя платиновых низкопроцентных катализаторов на оксиде алюминия наиболее широкое применение получили варианты метода пропитки соединениями металлов из растворов с последующей сушкой для удаления растворителя, прогревом для разложения соли и восстановлением до металла. Главная задача при практическом осуществлении способа пропитки - получить равномерное распределение активного компонента по используемой поверхности носителя. Каталитическая активность нанесенных катализаторов зависит от химического состава, концентрации и дисперсности металлического катализатора, а также характера распределения активного вещества по блоку. Равномерное распределение активного компонента необходимо в связи с тем, что наиболее эффективное использование металлов достигается в результате их перевода в высокодисперсное состояние, когда металлические частицы, с одной стороны, обладают наиболее развитой поверхностью, а с другой - способны проявлять особые адсорбционные и каталитические свойства и легче взаимодействуют с носителем с образованием поверхностных координационных соединений. Решающее влияние на характер распределения вещества оказывают

капиллярные силы при влагопереносе, действие которых сохраняется до содержания влаги в пористом теле выше величины критического влагосодержания. Адсорбционные катализаторы изготавливаются путем сорбционной пропитки, предварительно насыщенного влагой носителя при избытке разбавленных растворов активного соединения. Процесс сводится к диффузии компонента в порах носителя, сопровождающейся его адсорбцией. Из-за низкой скорости диффузии жидкости в порах сорбция в обратимых условиях протекает медленно и равномерно по слою носителя. Основное влияние на кинетику сорбции активного соединения оказывают его строение, природа, а также пористая структура носителя и температура. Скорость сорбции велика на мелкозернистом носителе с широкими транспортными порами, возрастает при повышении температуры пропорционально концентрации и эффективному коэффициенту диффузии растворенного соединения, по мере снижения вязкости раствора. На распределение металла в адсорбционных катализаторах из разбавленных растворов сушка не оказывает существенного влияния. Для равномерного распределения время пропитки должно быть больше времени диффузии жидкости в зерно. При меньшем времени пропитки распределение характеризуется повышенным содержанием компонента у периферии зерна.

Для композиционных ВПЯМ характерно наличие широких пор, облегчающих доступ растворителя. По адсорбционному механизму нанесены многокомпонентные каталитические слои, с использованием взаимодействия растворов с ранее осажденными фазами.

При использовании во время пропитки более концентрированных растворов активного компонента распределение последнего во многом будет определяться на стадии удаления растворителя (дополнительная кристаллизация) и сушки. Такие катализаторы классифицируются как пропиточные. Для приготовления пропиточных катализаторов используют более концентрированные растворы, это позволяет получать более высокое, чем в адсорбционных контактах, содержание металлов на носителях. При

продолжительной пропитке таких катализаторов наблюдается равномерное распределение активного вещества по зерну, но в связи со значительной массой активного компонента возможно интенсивное перемещение его при дальнейшей обработке катализаторов (сушка, прокаливание, восстановление). Для концентрирования металла на внешней поверхности пропитываемого изделия в пропиточных катализаторах применяют органические восстановительные смеси. Разновидностью сорбционной пропитки является капиллярная пропитка предварительно высушенного носителя. В таком случае адсорбция жидкой фазы на первом этапе происходит благодаря капиллярному давлению, которое двигает жидкость в пору частицы носителя. Оно прямо пропорционально поверхностному натяжению пропитывающего раствора и обратно пропорционально радиусу преобладающих пор. Капиллярные силы очень велики и в порах обычных носителей соответствуют давлению в несколько сотен и даже тысяч атмосфер. Отличительной особенностью капиллярной пропитки является ее малая продолжительность (от 1/2 до нескольких минут) по сравнению с сорбционной или диффузионной. Применение капиллярной пропитки позволяет при варьировании режимов сушки обеспечивать различное распределение активного вещества в низкопроцентных металлических катализаторах и проводить процесс быстрее и экономичнее, с меньшими отходами, чем при синтезе адсорбционных катализаторов. Использование метода пропитки раствором смеси веществ позволяет в отдельных случаях совмещать процесс с восстановлением металла из его соединения в условиях, далеких от равновесия. Капиллярная пропитка наиболее приемлема для синтеза низкопроцентных металлических катализаторов на бидисперсных широкопористых носителях, к которым относятся композиционные ВПЯМ, им не угрожает потеря механической прочности при быстром контакте с жидкой средой и разогревании носителя при пропитке. Пропитка по влагоемкости в отличие от ионного обмена позволяет вводить большие количества вещества пропорционально объему пор. Метод капиллярной пропитки по влагоемкости имеет и некоторые ограничения: при

ограниченном объеме раствора надо обеспечить его равномерное распределение по всем пропитываемым гранулам в момент их соприкосновения с раствором; количество наносимого соединения ограничено его растворимостью.

Глубина расположения активной фазы в каталитическом слое с одной стороны должна быть небольшой, для обеспечения хорошего взаимодействия с реагирующей газовой фазой, с другой стороны достаточной, для защиты от абразивного воздействия газового потока и отравления каталитическими ядами.

Очевидно, влияние динамики процессов пропитки и сушки на распределение может значительно усложниться при использовании смеси растворов солей двух металлов либо при совмещении процессов сорбционной пропитки с восстановлением металла из его соединений, растворенными в растворе веществами. Для улучшения однородности каталитического покрытия требовалось учесть множество факторов: наличие внутренней канальной пористости, микро-, мезо- и макропористости, различия сил поверхностного натяжения, температур испарения различных растворов с неоднородных поверхностей.

Для нанесения металлической платины на поверхность нихром-ВПЯМ/оксид алюминия использовали классический вариант: образцы пропитывали водным раствором платинохлористоводородной кислоты при 80 °С, просушивали на воздухе, восстанавливали водородом при 320 °С в течение трех часов:

Добавление в пропиточные растворы конкурентного адсорбента (HCl или HNO₃) способствовало равномерному распределению платины по всему зерну носителя. Время пропитки (от 30 минут до 48 часов) определялось температурой пропитывающего раствора.

Осаждение Pt на NiCr-ВПЯМ из растворов калиевой соли гексахлорплатиновой кислоты при температуре 40-60 °С проводилось как с добавлением соляной кислоты и без. В случае подкисленных растворов

осаждение проходило очень быстро (менее 5 мин.), но при этом часть Pt восстанавливалась водородом в растворе в виде платиновой черни вследствие реакции металла основы с соляной кислотой. В случае же неподкисленных растворов гексахлорплатината калия осаждение проходило за 10-15 минут, потерь платины не наблюдалось. Отработана методика нанесения платины из комплекса четыреххлористой платины с ацетоном с последующим восстановлением в водороде. В случае осаждения из водных растворов четыреххлористой платины, с последующим восстановлением в растворе формиата натрия при нагревании, из-за слабой адгезии $PtCl_4$ на поверхности гамма-оксида алюминия при восстановлении из растворов часть платины переходит в раствор. В результате происходит потеря до 20 % платины.

Отработан следующий режим восстановления: образцы с нанесенной платинохлористоводородной кислотой прокачивали в токе водорода при $500^{\circ}C$ в течение трех часов, охлаждали в токе водорода один час. Экспериментальным путем определено, что восстановление при $350^{\circ}C$ в течение полутора часов протекает без потерь платины с поверхности.

Результаты экстракционно-фотометрического анализа показали, что суммарные потери по всем операциям при изготовлении катализаторов на основе композиционных ВПЯМ не превышало 20 %. Реализован режим капиллярной пропитки по всей доступной поверхности агломератов $\gamma-Al_2O_3$ и начала диффузионной пропитки в микропоры кристаллов с образованием корочкового типа покрытия.

Критерием окончания пропитки служит обесцвечивание пропиточного раствора. Поскольку соли Pt, Pd и Rh интенсивно окрашены, можно говорить о корректности этого критерия. Кроме того, исследование полноты перехода ионов Pt^{4+} и Pd^{2+} из раствора в слой оксида алюминия, заключавшееся в количественном определении указанных ионов в растворах методом фотометрии по окончании пропитки, подтвердили это.

Изучение влияния факторов на процесс пропитки исследовался на примере получения низкопроцентных Pd-катализаторов на основе композиционных ВПЯМ. Равномерное распределение активного компонента необходимо в связи с тем, что наиболее эффективное использование металлов достигается в результате перевода в высокодисперсное состояние, когда металлические частицы, с одной стороны, обладают наиболее развитой поверхностью, а с другой - способны проявлять особые адсорбционные и каталитические свойства и легче взаимодействуют с носителем с образованием поверхностных координационных соединений.

Зависимость времени пропитки от температуры в процессе капиллярной пропитки из разбавленных растворов PdCl_2 (до обесцвечивания) представлена на рисунке 5.5. При 70°C практически нет разницы во времени пропитки 0,2 и 1% раствора катализатора, при 50°C - она незначительна, зато при комнатной температуре значения времени различаются в 7,5 раз. Следовательно, для приготовления 1%-катализаторов необходим нагрев пропиточного раствора. В практических целях может представлять интерес зависимость содержания Pd в катализаторе от времени пропитки из раствора с известной концентрацией. Такого рода зависимость показана на рисунке 5.6, из которого видно, что в интервале 0,5-3,0 мин. содержание Pd в катализаторе изменяется незначительно (0,72 - 0,90%), в интервале же 3-20 мин. наблюдается скачок до 2,66% Pd. Для получения композиционных ВПЯМ, содержащих платиновые металлы в заданной концентрации и соотношении, например, 5,3 г/л $\text{Pt:Pd:Rh}=2:10:2$ разработаны методы анализа, приведенные в главе 2. Анализ исследуемых образцов параллельно проводился химико-атомно-эмиссионным методом добавок и радиометрическим методом при использовании обратно-рассеянного жесткого β -излучения (ОРБИ, источник БИС-М-3). Результаты анализа 7 различных образцов приведенные в табл. 5.1, 5.2, показали, что разработанные методы определения Pt и Pd обеспечивают необходимую точность определения.

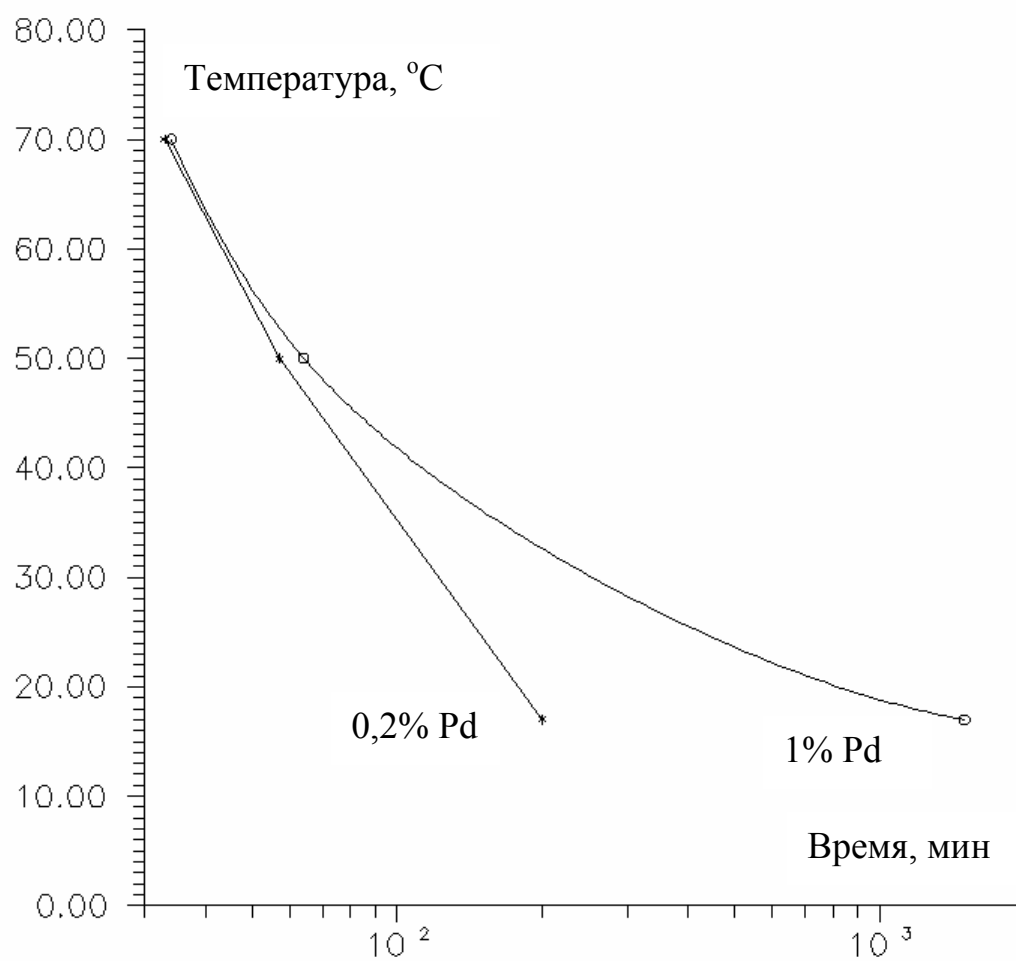


Рис.5.5. Зависимость времени пропитки ВПЯМ раствором хлорида палладия(II) от температуры раствора при капиллярной пропитке

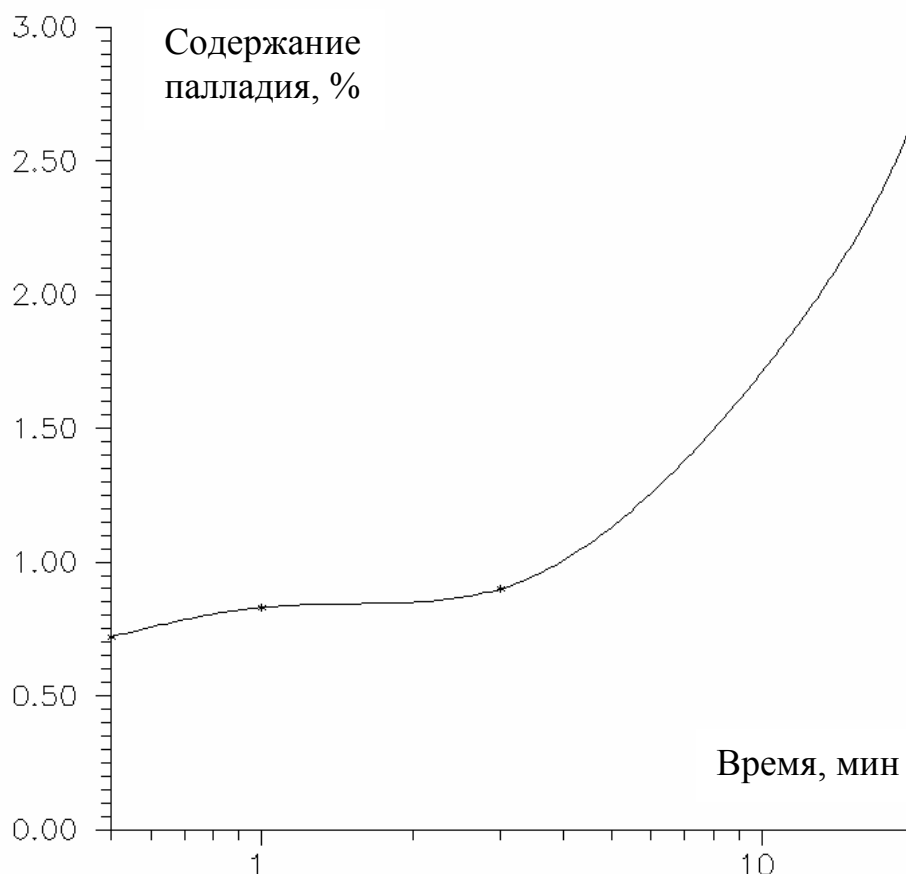


Рис.5.6. Зависимость содержания палладия в ВПЯМ от времени пропитки при концентрации пропиточного раствора хлорида палладия 2,21%

Получение и свойства перовскитного слоя на ВПЯМ-носителях

Синтез и морфология перовскитного слоя на ВПЯМ-носителях

Реакции глубокого окисления органических веществ и монооксида углерода (СО) используются для защиты окружающей среды, чтобы предотвратить выброс в атмосферу токсичных отходов в химической промышленности, топливно-энергетической отрасли и т.д. С этой целью можно применять катализаторы не только на основе платиновых металлов, а также более дешевые сложнооксидные катализаторы, например перовскитного типа, содержащие лантан, переходные металлы типа марганца, кобальта, меди,

железа, хрома и другие элементы. Одним из путей эффективного использования катализаторов является создание каталитических композиций, включающих носитель из высокопористого ячеистого материала, например металла, промежуточный или переходный слой и сложнооксидное покрытие. Важным моментом при создании и эксплуатации катализаторов является то, что свойства получаемых композиций весьма существенным образом связаны со взаимным влиянием их компонентов, которое проявляется в механической и химико-термической стабилизации систем. Возможны эффекты взаимного допирования за счет диффузионных взаимодействий между компонентами, образования новых фаз, а также промотирования каталитически активного слоя подстилающими поверхностями.

Для получения катализаторов использовали метод пропитки носителей растворами полимерно-солевых композиций. Исходными веществами служили гексагидрат тринитрата лантана квалификации ХЧ, нитрат серебра - ХЧ, гексагидрат динитрата марганца ЧДА, гексагидрат динитрата кобальта Ч, динитрат стронция ЧДА, поливиниловый спирт марки 11/2. Готовили растворы солей необходимых для синтеза катализаторов, затем добавляли к ним раствор поливинилового спирта. В получившийся рабочий раствор погружали носители из никелевого ВПЯМ марки К-20 толщиной 20 мм с диаметром пор 1.8-3.5 мм, плотностью $0.3-0.4 \text{ г см}^{-3}$, проницаемостью по воздуху $5.5 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2$. Их вынимали, давали стечь излишкам раствора, сушили, подвергали пиролизу и термообработке при температуре 650°C в течение четырех часов. Эту процедуру повторяли до тех пор, пока не получали нужного количества катализатора на носителе. Удельную поверхность каталитических композиций контролировали методом низкотемпературной сорбции азота с тепловой десорбцией, используя приборы Sorpty-1750 и Sorptomatic-1900. Часть носителей предварительно была покрыта оксидом алюминия, осажденным из щелочного алюминатного раствора, и стабилизированным оксидом лантана. Массовая доля такого промежуточного слоя составляла 10-12 %. Рентгенофазовый анализ осуществляли на стандартном дифрактометре ДРОН-3

в $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучении. Локальный анализ распределения концентраций элементов проводили с использованием микроанализатора Jeol-Superprobe 733.

Носители ВПЯМ, которые могли иметь промежуточный оксидный слой, пропитывали водными полимерно-солевыми растворами и после сушки подвергали пиролизу с последующей окончательной термообработкой. Использование нитратных солей в сочетании с полимерной частью композиции обеспечивает весьма существенное снижение эффективной температуры синтеза сложнооксидных продуктов за счет экзотермического эффекта взаимодействия полимерной и солевой части. Метод позволяет получать сложные оксиды с нанометровыми размерами частиц, высокой удельной поверхностью и каталитической активностью. Каталитические покрытия обладают достаточной адгезией к носителю.

Существуют некоторые особенности получения сложнооксидных материалов на носителях типа ВПЯМ. Носители при получении пленок оказывают топологическое ориентирующее действие, связанное с кривизной поверхности. Над выпуклой давление паров выше, а кристаллиты получаемой фазы могут иметь ось быстрого роста. Тогда при конденсации вещества кристаллиты могут быть ориентированы одной из своих кристаллографических осей по нормали к поверхности. Аналогичным образом может происходить рост кристаллитов при наличии жидкой фазы при повторном нанесении каталитических слоев. Поскольку в соответствии с уравнение Кельвина

$$\ln(C_1/C) = 2s_{\text{жидк.-тв.}}/r_{\text{крист.}} R T r_1$$

растворимость более мелких кристаллитов (C_1) с радиусом r_1 выше, то эти вновь возникающие частицы с различной ориентацией могут поставлять материал для преимущественного роста уже сориентированных более крупных соседей. Данное явление может быть использовано практически для синтеза текстурированных покрытий. В настоящее время в научных кругах разрабатываются представления о влиянии пространственной и кристаллографической ориентации частиц на их каталитическую активность.

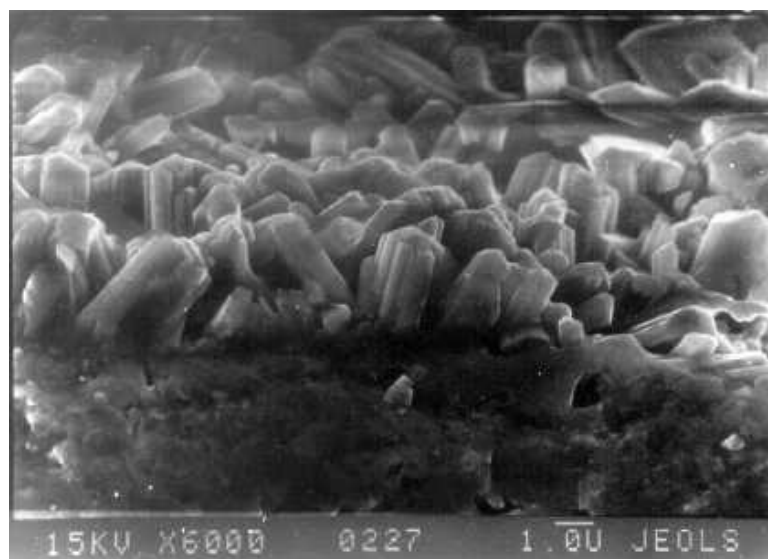


Рис. 5.7. Кристаллиты перовскитного катализатора на плоской поверхности металлической подложки.

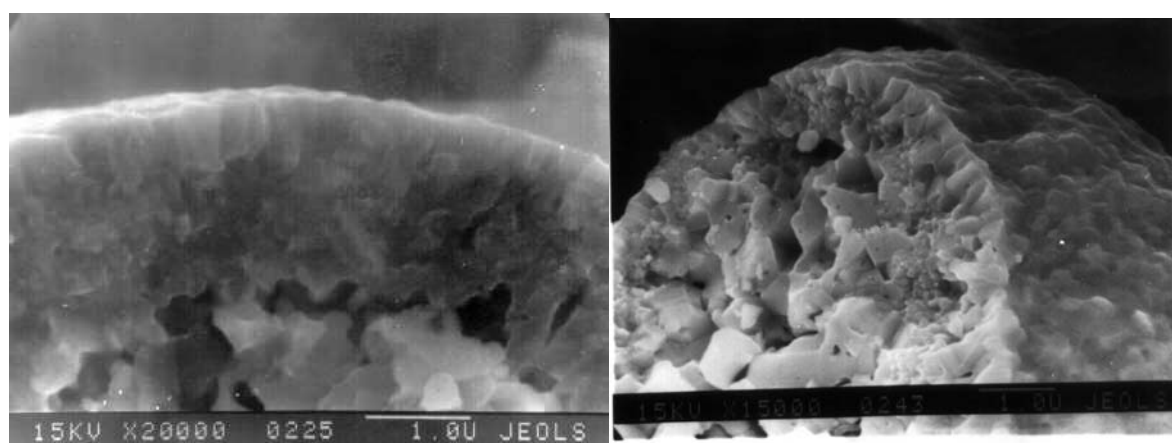
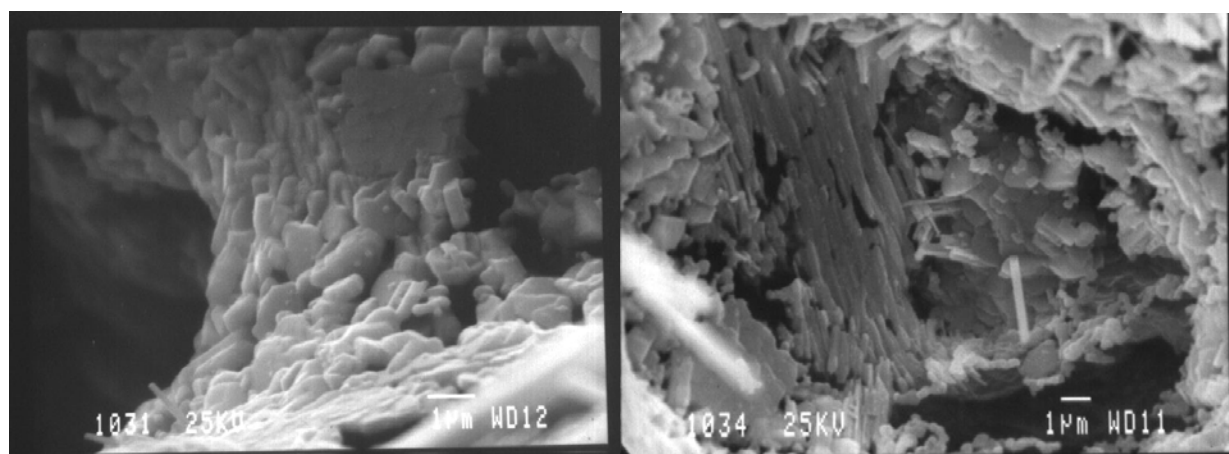


Рис. 5.8. Ориентированные кристаллиты на выпуклой поверхности.



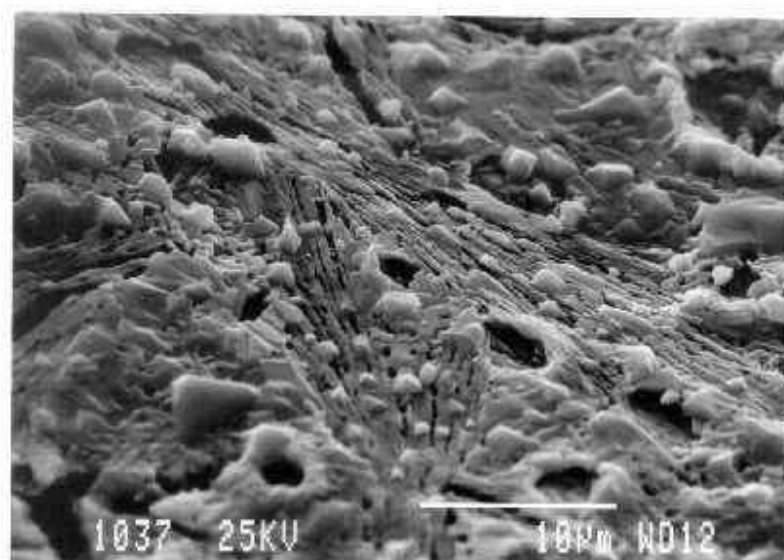
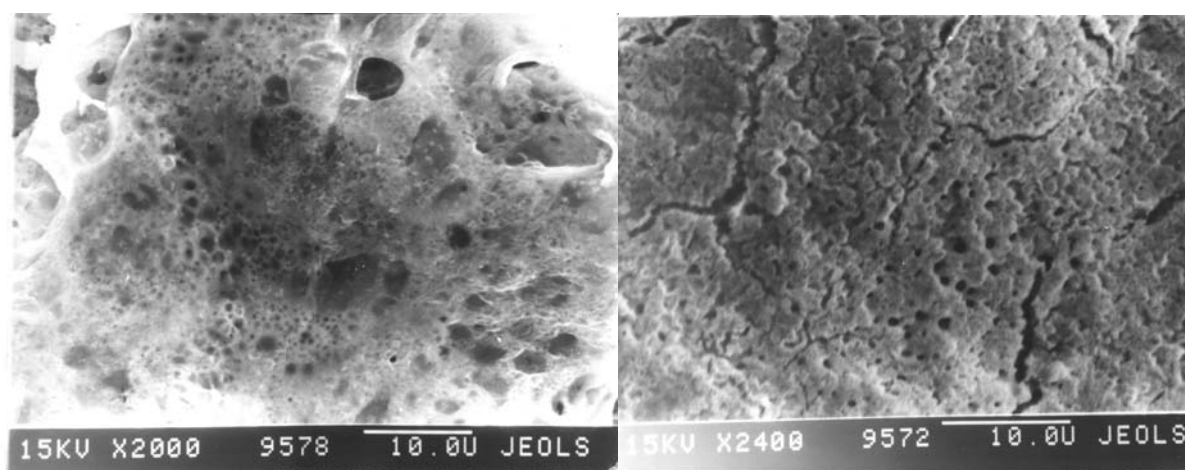


Рис. 5.9. Ориентация зерен сложного оксида, возникающая под воздействием рельефа поверхности носителя.

Следует отметить еще раз один из важнейших специфических моментов формирования сложнооксидных покрытий путем пиролиза полимерно-солевых композиций. Возникновение кристаллитов сложнооксидной фазы в ряде случаев возможно за счет кристаллизации аморфного сложного оксида, включающего необходимые компоненты, минуя стадию собственно твердофазного синтеза из исходных или промежуточных оксидов. Такой путь синтеза обеспечивает высокую удельную поверхность и каталитическую активность. Последовательность формирования нано- и микроразмерных частиц каталитического покрытия при повышении температуры термообработки проиллюстрировано на рис. 5.10.



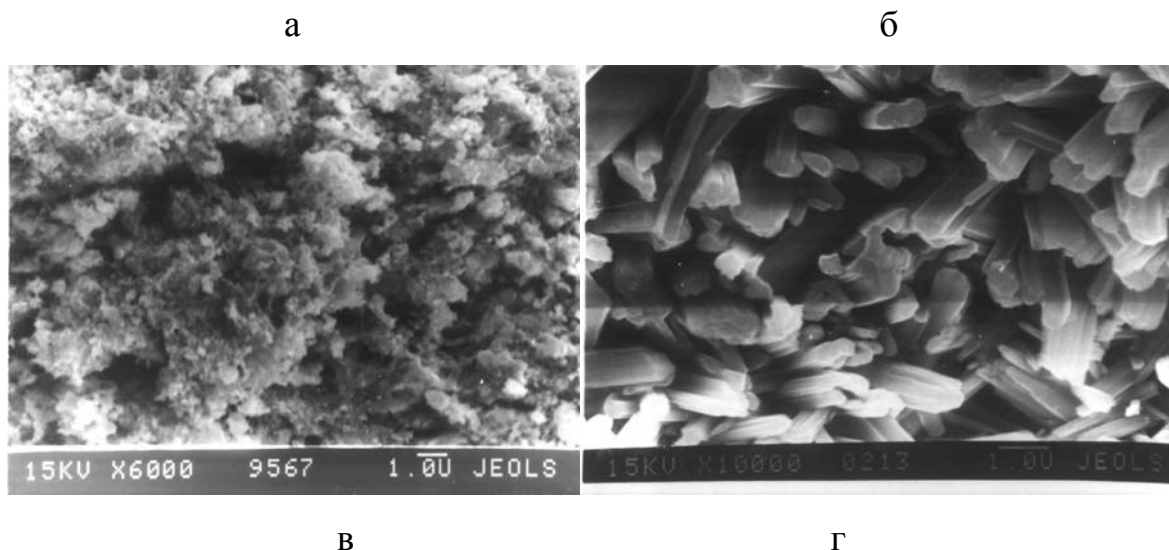


Рис.5.10. Перовскитное покрытие: температура термообработки 700 °С (а); 800 °С (б); 900 °С (в); 1000 °С (г);

Видно, что каталитические покрытия могут иметь открытые поры и транспортные каналы.

5.4. Удаление оксида углерода и органических веществ

ВПЯМ-катализаторы окисления СО и органических соединений на основе перовскитов.

Изучена сравнительная каталитическая активность каталитических композиций разного состава и платиносодержащих катализаторов на никелевом ВПЯМ или муллито-кремнеземистых носителях в реакциях окисления СО и органических веществ разной природы: нормального гептана, бензола, этанола.

Исследование каталитической активности в реакции окисления угарного газа (СО) до диоксида углерода проводилось на установке, состоящей из газометра, печи, системы равномерной подачи газовой смеси в каталитический реактор. Газометр заполняли газовой смесью воздуха, угарного газа с инертным газом-носителем (азот или аргон). Соотношение окислителя и восстановителя составляло 1 об. % O_2 : 0.3 об. % СО, остальное – инертный газ.

Эту смесь пропускали со скоростью $30 \text{ л} \cdot \text{ч}^{-1}$ в кварцевую трубку с катализатором при заданной температуре (измерения термопарой типа ХА₆₈ непосредственно в зоне реакции). Предварительно контролировали содержание СО в смеси, газовую смесь анализировали также на выходе из каталитического блока, используя газоанализатор IMR-3000P, или с помощью индикаторных трубок марки ТИ СО-1.0 в комплекте с аспиратором АМ-5.М. Для определения каталитической активности при окислении органических соединений (нормальный гептан, бензол и этиловый спирт) задавали их содержание $5 \text{ г} \cdot \text{м}^{-3}$, скорость потока газа $15 \text{ л} \cdot \text{ч}^{-1}$ через реактор с катализатором. Удельная нагрузка на каталитические реакторы не превышала 1000 ч^{-1} . Массовая доля активного компонента в каталитических композициях составляла 4-10 %. В качестве образцов сравнения служили катализаторы Pt-Pd-Rh с содержанием 0.7-1.3 мас. % на носителях из ВПЯМ-никеля с подслоем оксида алюминия, стабилизированного оксидом лантана.

Гетерогенные катализаторы системы La-Ag-Mn-O, в которой образуются перовскитные фазы, а также содержится некоторое количество металлического серебра и других оксидных фаз, являются весьма активными в реакциях окисления СО и органических веществ, в частности выделяются катализаторы состава $\text{La}_{0.75}\text{Ag}_{0.25}\text{MnO}_{3\pm y}$. Поэтому они выбраны в качестве одного из объектов исследований. К настоящему времени нам удалось установить, что полученные нами в вышеназванной системе перовскитные фазы действительно содержат в своей структуре серебро даже при отжиге выше температуры его плавления. Это подтверждается при обработке данных рентгеновского анализа образцов, подвергнутых отжигу при 600-1100 °С, имевших состав $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_{3\pm y}$ (с x от 0.1 до 0.3), методом полнопрофильного анализа Ритвилда (программа Fullprof) с расчетом чисел заполнения подрешетки лантана (табл. 5.3). Для того, чтобы установилось равновесие по кислороду, образцы подвергали нормализующему отжигу (табл. 5.3), поскольку кислородная нестехиометрия самым существенным образом влияет на характеристики образцов. Увеличение общего содержания серебра в системе, например до $x=0.5$, не приводит к

повышению его содержания в перовските. Выше температуры плавления серебра происходит испарение имеющейся в наличии металлической формы. Серебро, входящее в состав перовскита при этом не удаляется, что подтверждено химическим анализом образцов. При 1100–1200 °С, в зависимости от состава, начинается разложение перовскитной фазы с возникновением вторичного серебра и его переходом в газовую фазу. После отжига при 1400 °С в течение 1 суток с медленным охлаждением видно, что вокруг зерен серебра имеется диффузионная зона, где оно присутствует в сложном оксиде (рис. 5.11). Противоречие между невысоким значением магнитного момента иона марганца и наличием допирования подрешетки лантана серебром, отмеченное нами в работе, устраняется, т.к. более корректным является сравнение свойств образцов, допированных серебром, не с образцами состава $\text{LaMnO}_{3\pm y}$, как было сделано ранее, а с дефицитными по лантану $\text{La}_{1-x}\text{MnO}_{3\pm y}$, где x – соответствует количеству вводимого в систему серебра. Такой состав должен бы образоваться при расходовании в ходе синтеза всего лантана и марганца, в случае, если серебро не входит в перовскит. Видно, что замещенный серебром и дефицитный по лантану перовскит имеют отличающиеся параметры кристаллической решетки (табл. 5.3). Расчет параметров проведен в пространственной группе $R\bar{3}c$ (гексагональная установка). Интересны также перовскитные катализаторы, не содержащие серебра, к наиболее активным из них относятся составы, включающие марганец, кобальт, их активность повышается за счет замещения лантана, например ионами стронция.

а



б

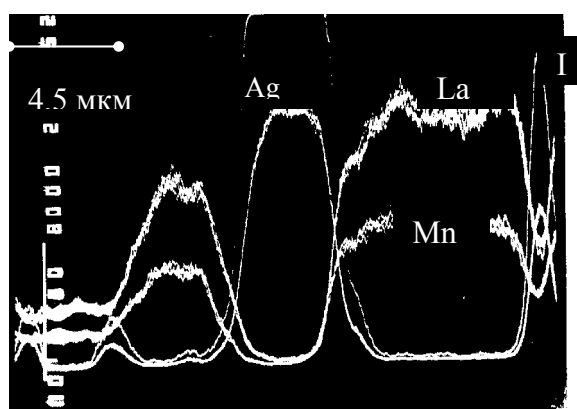


Рис. 5.11. Распределение концентраций элементов в образцах общего состава $\text{La}_{0.75}\text{Ag}_{0.25}\text{MnO}_{3\pm y}$ после отжига при 1400°C .

а - микрофотография в характеристическом рентгеновском излучении серебра. Светлым участкам соответствует максимальная концентрация серебра. Диффузионная зона возможно соответствует вторичному растворению серебра в перовските.

б – содержание серебра, лантана, марганца в условных единицах интенсивности характеристического излучения вдоль линии сканирования, обозначенной на рис. 1а. I – ток разрядки электронов на образце.

Табл. 5.3. Кристаллографические данные сложных оксидов со структурой типа перовскита

Валовый состав образцов	Температура отжига и нормализующей выдержки, °C	a^* , Å	c^* , Å	Число заполнения серебром подрешетки лантана*	R-фактор Брэгга
$\text{La}_{0.9}\text{MnO}_{3\pm y}$	1100/600	5.5105(7)	13.337(2)	0.913(18)***	6.02
$\text{La}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{MnO}_{3\pm y}$	1100/600	5.5032(3)	13.307(1)	0.108(14)	6.77
$\text{La}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{MnO}_{3\pm y}$	650**	5.4975(6)	13.322(2)	0.071(7)	2.49
$\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_{3\pm y}$	650**	5.4999(10)	13.349(4)	0.263(10)	2.85
$\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_{3\pm y}$	1100/600	5.5031(1)	13.3235(4)	0.262(10)	3.90
$\text{La}_{0.75}\text{Ag}_{0.5}\text{MnO}_{3\pm y}$	650**	5.4987(8)	13.342(3)	0.198(10)	4.93

* - в скобках дана погрешность определения последнего знака соответствующего параметра;

** - вместо нормализующего отжига медленное охлаждение от указанной температуры;

*** - число заполнения приведено для лантана.

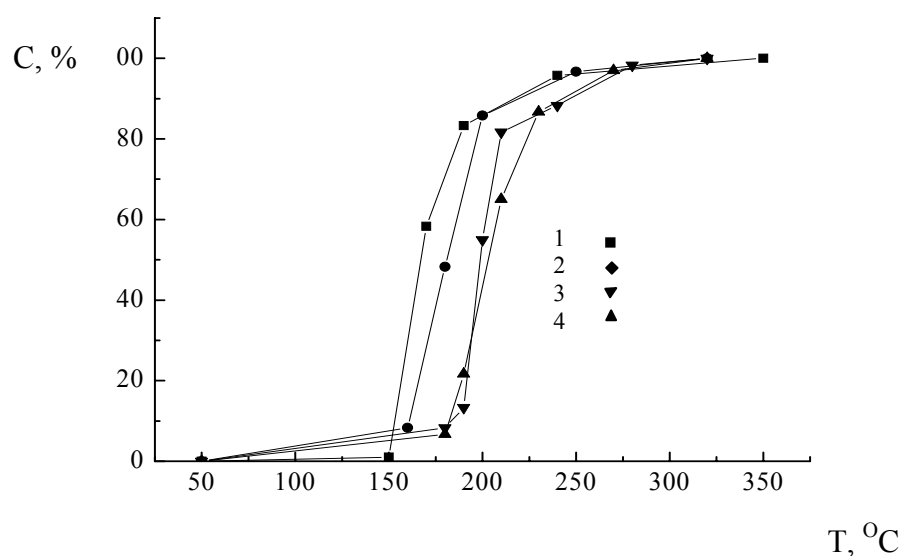


Рис.5.12. Зависимость степени превращения (С, %) от температуры ($^{\circ}\text{C}$) в реакции дожигания СО (начальная концентрация 700 мг/м^3) для катализаторов на пеноникеле.

- 1 – каталитическое покрытие общего состава $\text{La}_{0,75}\text{Ag}_{0,25}\text{MnO}_{3\pm y}$ с подслоем Al_2O_3 ;
- 2 - каталитическое покрытие состава $\text{La}_{0,84}\text{Sr}_{0,16}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3\pm y}$ с подслоем Al_2O_3 ;
- 3 - каталитическое покрытие общего состава $\text{La}_{0,75}\text{Ag}_{0,25}\text{MnO}_{3\pm y}$ с подслоем $\text{LaMnO}_{3\pm y}$
- 4 - каталитическое покрытие общего состава $\text{La}_{0,75}\text{Ag}_{0,25}\text{MnO}_{3\pm y}$ без подслоя.

Изучена эффективность в реакции окисления СО четырех вариантов катализаторов на ВПЯМ-никеле с содержанием сложнооксидного покрытия 3-4 мас. % относительно общей массы каталитической композиции. Результаты представлены на рис. 5.12 и в табл. 5.4.

Наиболее высокую эффективность проявила первая композиция. Объясняется данный факт следующими причинами. Активный сложнооксидный слой в системе La-Ag-Mn-O является гетерогенной смесью, а катализаторы гетерогенных реакций, имеющие сложный состав, часто проявляют более высокую активность. Наличие в структуре перовскита ионов серебра способствует генерированию дополнительных дефектов, что повышает каталитическую активность самой перовскитной фазы в окислительно-восстановительных процессах.

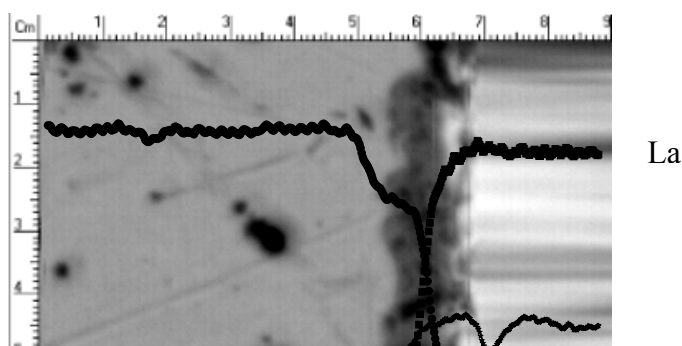
Табл. 5.4 Характеристики катализаторов на ВПЯМ-никеле в реакции окисления угарного газа

№	Состав образцов	Общая удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$ 1	Температура зажигания, $^{\circ}\text{C}$
1	$\text{La}_{0,75}\text{Ag}_{0,25}\text{MnO}_{3\pm y}$ с подслоем Al_2O_3	3.0	150
2	$\text{La}_{0,84}\text{Sr}_{0,16}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3\pm y}$ с подслоем	2.6	160

	Al ₂ O ₃		
3	La _{0,75} Ag _{0,25} MnO _{3±y} с подслоем LaMnO _{3±y}	1.9	185
4	La _{0,75} Ag _{0,25} MnO _{3±y} без подслоя	0.5-0.8	180

Композиция La_{0.84}Sr_{0.16}Mn_{0.8}Co_{0.2}O_{3±y} также проявила высокую эффективность, на что положительно влияет наличие ионов кобальта, имеющих низкую энергию связи с кислородом. Допирование перовскита LaMnO_{3±y} стронцием также приводит к появлению дополнительных дефектов типа [Me⁴⁺], однако на каждый ион Sr²⁺ генерирует один такой дефект, тогда как на ион Ag⁺ - два. Композиция 2 практически содержит практически гомогенную фазу перовскита. В силу этих обстоятельств ее эффективность несколько уступает композиции 1.

Измерения эффективности в условиях относительно невысокой удельной нагрузки на катализаторы и температурах близких к температуре зажигания показали, что подслой (промежуточный носитель) Al₂O₃ оказывал на эффективность заметное влияние. Причиной может быть увеличение удельной поверхности композиций, возможны и другие механизмы воздействия. Слой оксида алюминия изолирует перовскит от никелевой подложки и препятствует взаимодиффузии ионов никеля и марганца между носителем и сложнооксидным слоем. Возможность диффузионного взаимодействия подтверждена нами путем моделирования системы Ni - LaMnO_{3±y} при помощи контактных отжигов (850 °С, 20 часов) пришлифованных друг к другу пластинок соответствующих материалов. Обмен компонентами носителя и покрытия происходит в зоне, сравнимой по толщине с зоной возникновения оксида никеля за счет его окисления (рис. 5.13), данном случае она составляла порядка 4-6 мкм. С другой стороны это сравнимо с толщиной слоя каталитического покрытия.



Mn

Ni

Рис. 5.13. Распределение концентраций элементов в зоне контакта никеля и $\text{LaMnO}_{3\pm y}$ перпендикулярно границе их раздела в условных единицах интенсивности характеристического рентгеновского излучения (в 1 см – 4 мкм).

Перовскиты, содержащие марганец и кобальт, являются наиболее активными катализаторами в реакциях окисления CO, т.к. энергия связи кислорода в структуре оксидов для этих металлов минимальна, что облегчает десорбцию кислорода с поверхности катализатора и ускоряет процесс окисления. По этой причине, допирование катализатора никелем в ходе его получения и эксплуатации может, по-видимому, снижать его активность (образец 3). Использование промежуточного слоя $\text{LaMnO}_{3\pm y}$ (экономнолегированный образец 4) менее эффективно, чем Al_2O_3 . Свойства образцов 3 и 4 близки (рис. 5.12), несмотря на различие удельной поверхности, не играющего, как мы полагаем, решающей роли. В данном случае надежного диффузионного барьера, по сравнению с оксидом алюминия, не возникает, а общее количество серебра на поверхности образца 4 может быть ниже за счет выравнивания его концентрации в перовскитных слоях. При наличии подслоя Al_2O_3 нельзя также исключить промотирующего действия оксида алюминия на катализатор. Промотирующее действие возможно и со стороны шпинели типа MnAl_2O_4 , образующейся в зоне контакта между соединениями, содержащими Mn, Co и Al_2O_3 . Образование этого сложного оксида коричневого цвета зафиксировано нами рентгенографически в ходе моделирования по двум вариантам процессов получения каталитического покрытия на подслое оксида

алюминия. Шпинель возникала после отжигов между 650 и 850 °С, если порошок оксида алюминия пропитывали раствором нитрата марганца с добавкой поливинилового спирта или проводили пиролиз с дальнейшим отжигом аналогичных растворов, содержащих одновременно нитраты марганца и алюминия. Аналогичное соединение синего цвета CoAl_2O_4 образуется в системе, содержащей кобальт. Вопросы промотирования перовскитных катализаторов гетерогенных окислительно-восстановительных процессов имеющимися в системах оксидными фазами в настоящее время являются предметом активных экспериментальных исследований. Направленное промотирование катализаторов является одним из путей повышения их эффективности.

С точки зрения механической прочности каталитических покрытий, композиции без подслоя Al_2O_3 имели преимущество. Оценку адгезионной прочности покрытия проводили следующим методом: сдавливанием катализатора на ВПЯМ носителях с уменьшением его объема в 2–4 раза последующей вибрацией детали. От катализаторов с подслоем Al_2O_3 отделялось до 5–10 % нанесенной композиции по границе подслоя и носителя. Для образцов 3, 4 потери нанесенной композиции составляли не более 1–2 %. Таким образом, непосредственное взаимодействие каталитического слоя с носителем обеспечивало его лучшее сцепление. Этот результат важен в случае использования катализаторов в нестационарных устройствах, например, для нейтрализации автомобильных выхлопов.

Задача глубоко окисления органических веществ часто возникает в условиях стационарного размещения терموкаталитических устройств, поэтому в подобных ситуациях возможно использование в качестве носителей катализаторов керамических ВПЯМ, обладающих несколько меньшей по сравнению с ВПЯМ-металлами механической прочностью. При окислении органических веществ каталитическая активность существенно зависела от природы этих соединений, а также состава каталитических композиций. В качестве примера на рис. 5.8 представлены температурные зависимости

эффективности некоторых образцов. Обобщив полученные данные, их можно представить в виде соответствующих рядов (табл. 5.3).

По отношению к окислению спирта сложнооксидные катализаторы во всех случаях были более эффективны, чем образцы, содержащие благородные металлы. Среди них наиболее активным был образец, не содержащий серебра. Бензол легче всего окисляется на катализаторе 4 (табл. 5.5). Из исследованных соединений на благородных металлах легче всего идет именно окисление ароматического углеводорода. Такое положение может быть связано с разной способностью органических веществ сорбироваться на поверхности катализаторов: благородные металлы склонны сорбировать ароматические соединения, а кислородсодержащие спирты имеют большее сродство к оксидным материалам. Активность по окислению гептана занимает промежуточное положение, но лучше он взаимодействует с

кислородом в присутствии катализаторов, содержащих серебро. Катализаторы данного типа достаточно активны и при окислении компонентов природного газа [6].

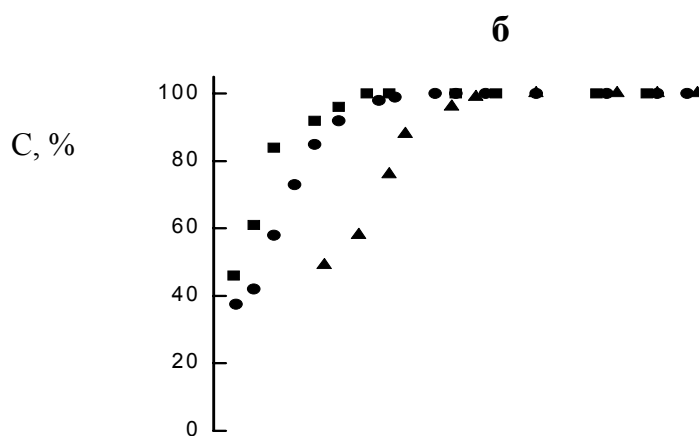
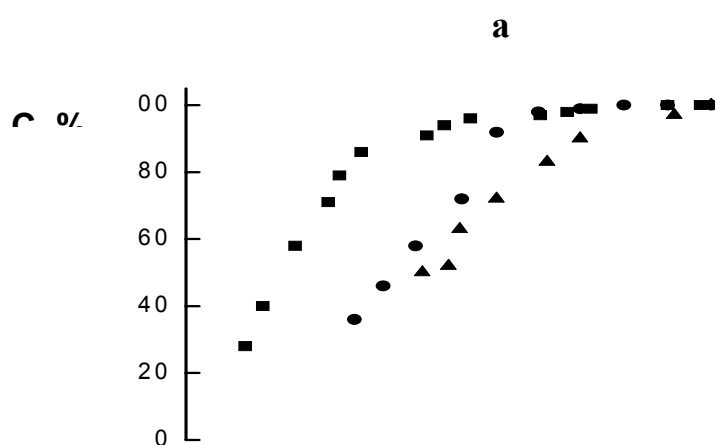
Табл.5.5. Соотношение активности каталитических композиций при окислении органических соединений

№	Состав композиций	Окис- ление орга- ничес- ких ве- ществ	Активность композиций		
			А	Н	В
3	La _{0,84} Ag _{0,16} MnO ₃ на Ni без подложки Al ₂ O ₃	A>B>B	3≥1>2>5>4	1>2≥3>4>5	4≥3>2≥1>5
4	La _{0,75} Ag _{0,4} MnO ₃ на керамике Al ₂ O ₃	B>A>B			

5	$\text{La}_{0,75}\text{Ag}_{0,25}\text{MnO}_{3\pm y}$ на Ni с Al_2O_3	A>H>B			
---	---	-------	--	--	--

A – алкоголь (этиловый спирт), B – бензол, H – нормальный гептан.

* Массовое соотношение Pt:Pd:Rh 2:10:2 или 3:10:1



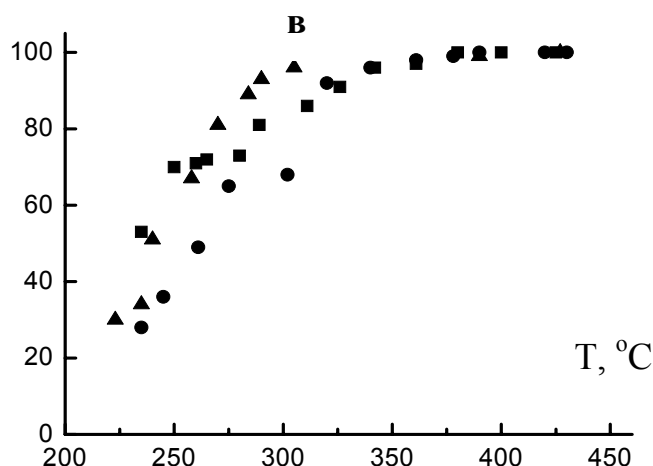


Рисунок 5.14. Зависимость степени превращения (С, %) от температуры ($^{\circ}\text{C}$) в реакциях глубокого окисления органических соединений на различных катализаторах. Квадратиками обозначены кривые для алкоголя (этанол), кружками – нормального гептана, треугольниками – бензола.

а - катализатор $\text{La}_{0,75}\text{Ag}_{0,25}\text{MnO}_{3\pm y}$ на никелевом носителе с подслоем Al_2O_3 ;

б - то же без подслоя; в – катализатор на основе платиновых металлов.

Образец 1 (табл. 5.5, рис. 5.14) проявляет более высокую, чем 2, активность в реакциях окисления алкоголя, гептана и сравним с образцом 2 при окислении бензола, несмотря на меньшую общую удельную поверхность катализатора 1. Катализаторы состава $\text{La}_{0,75}\text{Ag}_{0,25}\text{MnO}_{3\pm y}$ на ВПЯМ-никеле без подслоя были активнее, чем тот же состав с промежуточным слоем оксида алюминия. Вероятно при окислении органических соединений влияние промотирования оксидом алюминия отсутствует, а допирование катализатора никелем наоборот благоприятно. Кроме того известно, что никель оказывает сильное каталитическое воздействие на реакции органических соединений с присоединением или отщеплением водорода. Возвращаясь к данным табл. 5.2, можно подтвердить предположение, что и при окислении СО разница в удельных поверхностях катализаторов может не являться определяющим фактором при относительно невысоких нагрузках на катализатор. Конечно, для более корректных выводов желательно проведение сравнения катализаторов с одинаковой поверхностью. Видно, что в зависимости от природы окисляемых соединений и катализаторов можно ожидать проявления селективности при протекании соответствующих реакций в смесях. Для повышения

эффективности каталитических блоков полного окисления суммы токсичных соединений может быть использовано комбинирование каталитических элементов различного типа и состава.

Отметим в заключение, что был опробован еще один тип перовскитных катализаторов с носителем из карбида кремния SiC, интересный в плане создания элементов, нагреваемых током до рабочей температуры за счет собственного электрического сопротивления. Измерения показали, что их активность при окислении спирта сравнима с образцами 2 и 5, при окислении гептана – с образцами 4 и 5, бензола – с 1 и 2 образцом.

Таким образом, рассматриваемые композиции, состоящие из носителя, промежуточного слоя и сложнооксидного покрытия, на основании полученных данных можно рассматривать с точки зрения влияния на гетерогенные каталитические процессы как единое целое. Катализаторы на основе композиций пористый носитель – промежуточный оксидный слой – сложнооксидное покрытие являются пригодными для практических целей защиты атмосферы от выбросов токсичных веществ. Их активность сравнима с катализаторами на основе металлов платиновой группы. Существенное влияние на каталитическую активность оказывает состав и природа окисляемых веществ и каталитической композиции, важнейшую роль при этом играет взаимодействие между подстилающей поверхностью и каталитическим покрытием. В частности, в серебросодержащих перовскитных композициях происходит допирование структуры перовскита серебром. Окисление СО наиболее эффективно протекает именно на таких перовскитных катализаторах с подслоем оксида алюминия, окисление нормального гептана – без подслоя оксида алюминия, а спирт и бензол при использовании сложнооксидных композиций легче окисляются с использованием катализатора на основе смешанного кобальтита-манганита лантана-стронция.

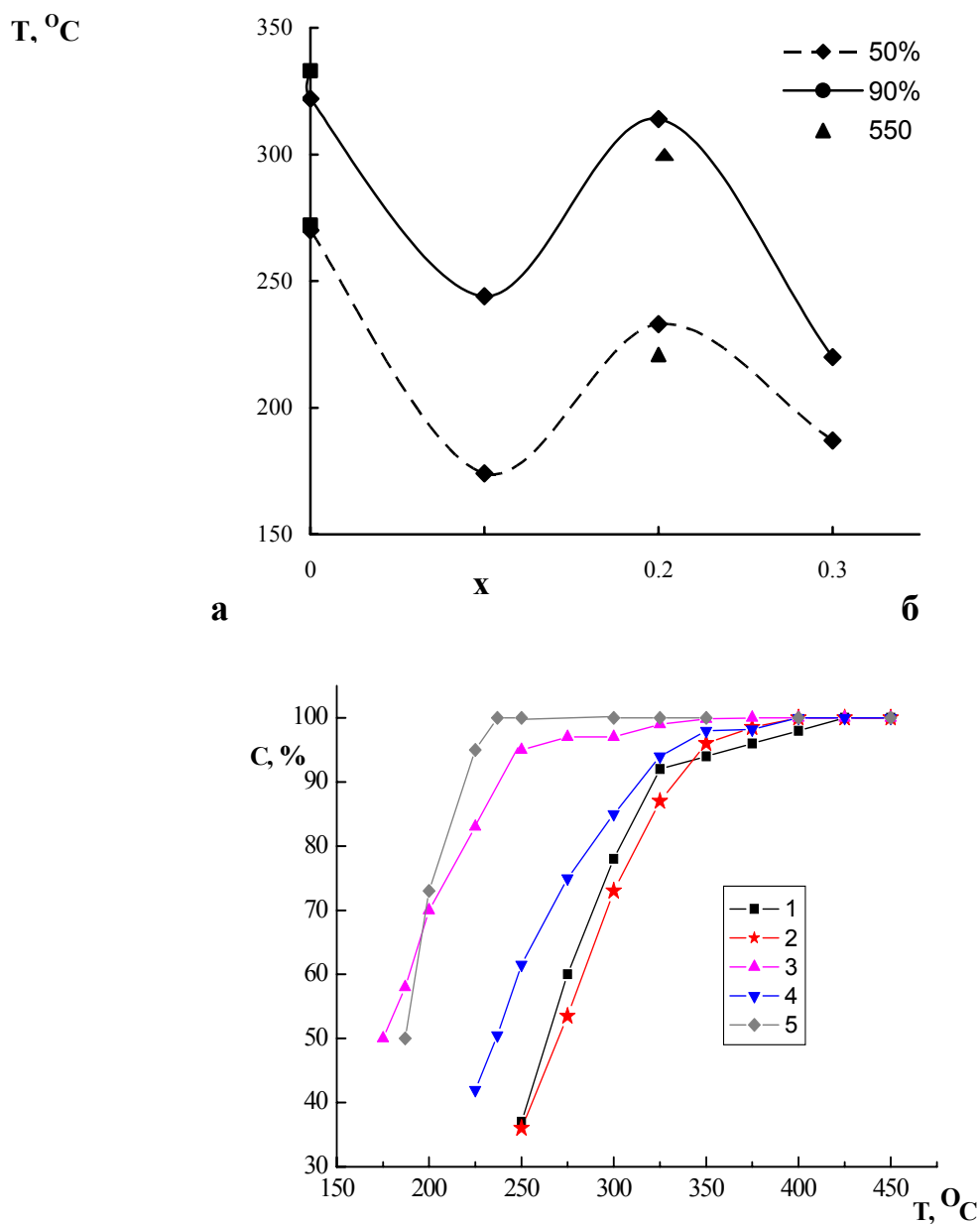


Рис. 5.15. **а** - зависимость от состава образцов $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_{3\pm y}$ температуры, при которой достигается степень конверсии (C) 50 и 90 %; квадратами обозначен состав $\text{LaMnO}_{3\pm y}$; треугольниками – результаты для катализатора, полученного при 550 $^\circ\text{C}$ (остальные – при 650 $^\circ\text{C}$); **б** – зависимость степени конверсии от температуры для образцов 1 - $\text{La}_{0.9}\text{MnO}_{3\pm y}$; 2- $\text{LaMnO}_{3\pm y}$; 3-5 - $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_{3\pm y}$ с x равным 0.1, 0.2 и 0.3 - соответственно.

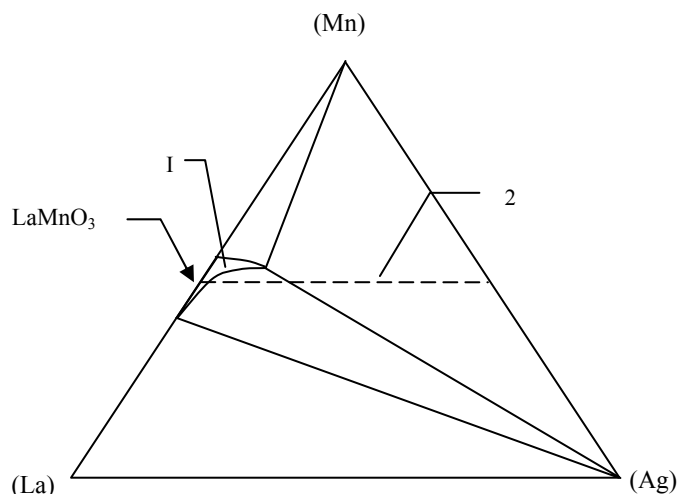


Рис. 5.16. Схема предполагаемых фазовых соотношений в системе La-Ag-Mn-O при температурах 700-900⁰С на воздухе 1 - область существования твердых растворов, 2 – линия, соответствующая составам $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_{3\pm y}$. “

В системе La-Ag-Mn-O изучена зависимость от состава образцов каталитической активности (рис. 5.16) по отношению к окислению алифатических углеводородов (на примере нормального гептана). Катализаторы получены пиролизом полимерно-солевых композиций. Измерения проводили в проточном кварцевом реакторе. Близкие показатели каталитической активности для образцов $\text{LaMnO}_{3\pm y}$ и $\text{La}_{0.9}\text{MnO}_{3\pm y}$ и ее существенное повышение при введении серебра (например, для $\text{La}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{MnO}_{3\pm y}$) свидетельствуют о том, что в данном случае определяющим фактором является не столько степень окисления марганца в структуре сложного оксида, сколько природа заместителя в подрешетке лантана. Обращает на себя внимание немонотонность зависимости от количества серебра в системе. Снижение каталитической активности для $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_{3\pm y}$ может быть обусловлено переходом системы от области, где имеются твердые растворы и металлическое серебро (рис. 5.16) к трехфазному полю, содержащему, кроме того, оксиды марганца. В таких ситуациях каталитическая активность бывает связана с распределением фаз на поверхности катализатора. В частности, в образцах $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_{3\pm y}$ блокирующей способностью могут обладать оксиды марганца, выделяющиеся на поверхности других фаз и

обладающие относительно низкой активностью по сравнению с ними. При более высоком содержании серебра может происходить перераспределение поверхности фаз, оксиды марганца сегрегируют и образуют более компактную фазу, появляется также дополнительное количество металлического серебра, повышающего общую каталитическую активность. При окислении других органических соединений возможна иная зависимость каталитической активности от состава, что предполагается выяснить в дальнейшем.

Исследован дожиг паров трикрезола, фенола, ксилола и оксида углерода на композициях оксидов перовскитной структуры содержащих лантан с добавками Ce, Nd, Pr, Sm, щелочных металлов и *d*-металлов (Mn, Co, Cu, Ni, Cr, V), нанесенных на композиционный никелевый ВПЯМ со слоем Al_2O_3 .

Реакции дожига паров органики проводились в воздушной среде при температурах от 200 до 500 °С на лабораторной проточной установке (табл. 5.6).

Исследованы оксидные составы на композиционном Ni-ВПЯМ/ Al_2O_3 : NiCuMnO_x ; $\text{Cu}_x\text{K}_{1-x}\text{VO}_3$; $\text{La}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{CoO}_3$; $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}\text{O}_5$; $\text{La}_x\text{CuMn}_4\text{O}_y$; $\text{La}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$; $\text{La}_x\text{Ag}_{1-x}\text{MnO}_3$. Последняя композиция, как было показано выше, наиболее оптимальна в дожиге паров органических соединений и вполне заменяет палладий.

Табл. 5.6 - Дожиг паров органических соединений на композиционных ВПЯМ со сложнооксидным слоем.

Наименование органических соединений	Температура дожига, °С	Граница концентраций, мг/м ³	Эффективность дожига, %
Метанол	390-420	5-76	95-99
Метилаль	390-420	5-970	94-99
Метилформиат	390-420	7-82	94-99

Формальдегид	390-420	0,1-7,1	94-98
Муравьиная кислота	390-420	0,3-12	95-99
Ацетальдегид	390-420	3-854	95-99
Бутилакрилат	310-490	2,2-5049	96 - 99,9
Бутанол	310-490	56-665	97 - 99,9
акрилонитрил	380-460	0,8-435	95 - 99,9
Трикрезол	380-460	1-160	99 - 99,9
Фенол	380-460	5-10	99 - 99,9
Ксилол	380-460	10-30	99 - 99,9
Ацетофенон	380-460	5-100	99 - 99,9

Эффективность окисления трикрезола 99,9%, ресурс работы до реактивации блоков составил 3000 часов, при общем ресурсе работы свыше 12000 часов при 500 °С, как и у палладиевого каталитического блока немецких фирм KATEC и KAVAG.

Высокий ресурс работы перовскитного каталитического слоя на композиционном ВПЯМ объясним отсутствием агрегации при спекании активной фазы, зафиксированной в микропорах и дефектах поверхности слоя оксида алюминия на ВПЯМ, как и в случае платинового слоя (рисунок 5.17).

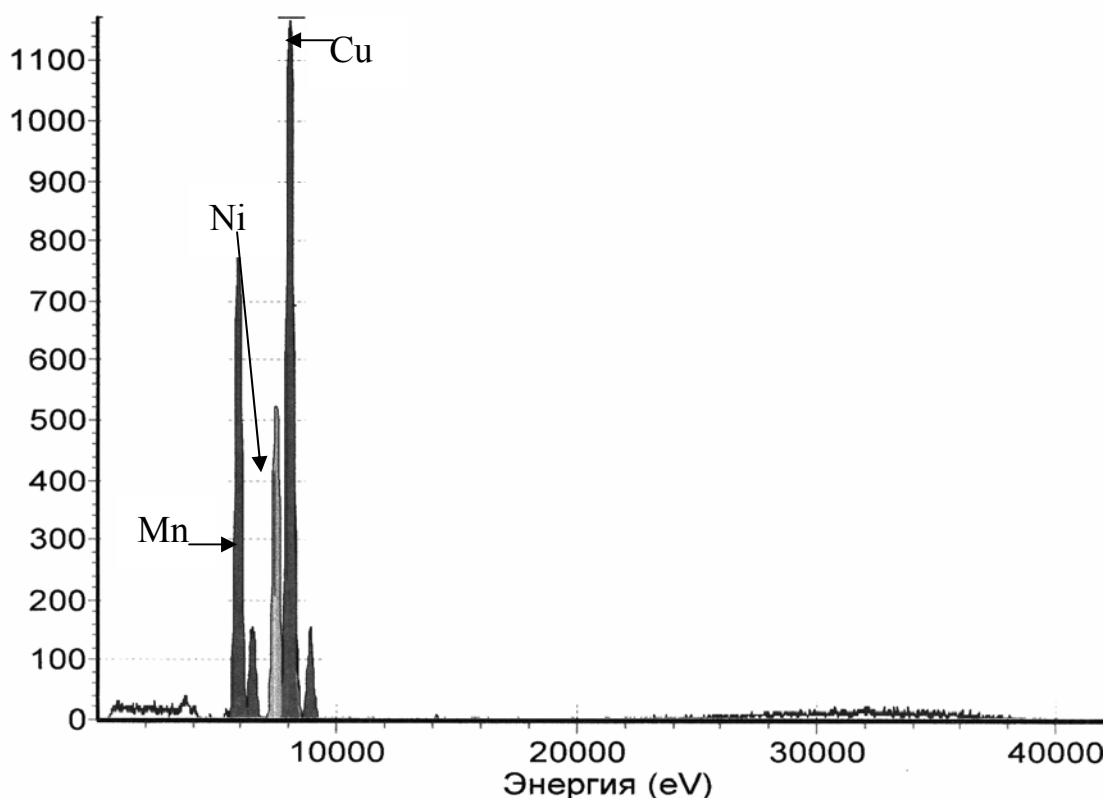


Рис. 5.17- Рентгенфлуоресцентный анализ состава сложнооксидного слоя на поверхности композиционного ВПЯМ Ni-ВПЯМ/ Al_2O_3 / NiCuMnO_x

Дожиг оксида углерода на ВПЯМ

Для дожига СО в присутствии диоксида серы в качестве активного компонента был выбран палладий, как наиболее дешевый из благородных металлов и наиболее активный в реакции окисления монооксида углерода. Кроме того, использован оксид меди, как один из достаточно активных компонентов для изучаемой реакции и оксид вольфрама, который является ингибитором окисления диоксида серы. Содержание палладия в катализаторах составило 0,25 вес.%, оксида меди - 10 вес.%, оксида вольфрама - 10 вес.%. Палладий наносили из водного раствора двуххлористого палладия, сушили, восстанавливали в растворе формиата натрия, затем катализатор отмывали от ионов хлора водой при кипячении и сушили при температуре 180-200 °С.

Оксид меди на поверхности носителя получали пропиткой носителя, рассчитанным по влагоемкости количеством раствора азотнокислой меди, затем сушили носитель, разлагали соли меди при температуре 250-300 °С и прокачивали при температуре 500 °С. Определенное количество вольфрама (из расчета 10 вес. %) в виде вольфрамовой кислоты растворяли при кипячении в избыточном растворе 25% водного раствора аммиака. Затем после растворения вольфрамовой кислоты раствор выпаривали до объема, необходимого для пропитки носителя по влагоемкости, далее пропитывали носитель и сушили его при температуре 100-150 °С. Дальнейшую прокалику проводили при температуре 500-550 °С, при которой происходит разложение паравольфрамата аммония до оксида вольфрама. Оксид вольфрама наносили на палладиевый катализатор сверху, чтобы воспрепятствовать окислению SO_2 в SO_3 .

На лабораторной проточно-циркуляционной установке исследовали каталитическую активность вышеуказанных образцов в реакции окисления СО в присутствии SO_2 . Испытания проводили на образцах объемом 1 см³, в интервале температур от 70 до 550 °С; нагрузках 20000 и 40000 ч⁻¹. Образцы катализаторов на основе палладия и оксида меди проявляли низкую активность при объемной скорости 40000 ч⁻¹, поэтому образцы с оксидом вольфрама были исследованы только при объемной скорости 20000 ч⁻¹. Исходная концентрация СО составила 650-900 ppm (0.065-0.09 об.%), концентрация O_2 - 5.8 об.%. Каждый образец испытывали в реакции окисления СО дважды, в отсутствии SO_2 и в присутствии SO_2 с концентрацией порядка 100 ppm. Результаты экспериментов приведены в табл. 6.1.

Таблица 5.7

Эффективность работы каталитических блоков на основе
ВПЯМ в присутствии оксидов серы

Состав катализатора	Объемная скорость обратные часы	Температура 75% Конверсии СО, °С	
		Без SO_2	В присутствии 10 ⁻² % SO_2

1. 10%CuO/Al ₂ O ₃	40000	400	450
	20000	300	550
2. 10%CuO+ 0.1%Pd/ Al ₂ O ₃	40000	350	450
	20000	500	500
3. 0.25%Pd/ Al ₂ O ₃	20000	200	300
4. 0.25%Pd/Al ₂ O ₃ 10%WO ₃ /Al ₂ O ₃	20000	500	500
5. 10%WO ₃ + 0.25%Pd/ Al ₂ O ₃	20000	175	225

Как видно из табл. 6.1, каталитическая активность образцов катализаторов 1-3 в реакции окисления СО повышается с уменьшением объемной скорости от 40000 до 20000 ч⁻¹, как в отсутствии, так и при наличии SO₂. Введение оксида вольфрама в ВПЯМ (образцы 4,5) значительно снижает степень превращения диоксида серы (до 5%). Следует отметить, что для образцов катализаторов, не содержащих оксид вольфрама, максимальная степень превращения SO₂ составляет 25-30% при температурах проведения экспериментов (70-550° С).

Анализ результатов исследования палладиевых катализаторов на основе ВПЯМ позволяет заключить, что увеличение количества палладия до 1 вес.% и снижение объемной скорости до 8000 ч⁻¹ привело к протеканию реакции окисления СО в присутствии SO₂ при 200 °С.

Для образцов 1% Pd/Al₂O₃/ВПЯМ температура 75%-ной конверсии СО составила 163 °С, а степень превращения SO₂ в SO₃ при этой же температуре оказалась равной 65% . При введении в ВПЯМ с палладием оксида вольфрама (10%WO₃/0;1%Pd/Al₂O₃/ВПЯМ) температура 75%-ной конверсии СО в присутствии SO₂ поднялась до 192 °С, однако степень окисления SO₂ в SO₃ при этой температуре составила всего 10%. Испытание ВПЯМ с палладием: 20% Al₂O₃/0.1%Pd/16% Al₂O₃/ВПЯМ и 10%WO₃;20% Al₂O₃/0;1%Pd/Al₂O₃/ВПЯМ с защитным слоем от SO₂ в виде Al₂O₃ и смеси Al₂O₃ и WO₃ в реакционной смеси с СО и SO₂ показало увеличение

температуры 75%-ной конверсии CO до 250-320 °C. При этом на блоке 20% Al₂O₃ 0;1%Pd/Al₂O₃/ВПЯМ степень окисления SO₂ в SO₃ оказалась равной 27%, а на блоке 10%WO₃;20% Al₂O₃;0;1%Pd/Al₂O₃/ВПЯМ - 13% . На основании результатов исследований можно сделать вывод, что на блоке 10%WO₃;0;1%Pd/Al₂O₃/ВПЯМ была достигнута достаточно низкая температура 75%-ного превращения монооксида углерода- 192 °C, а также небольшая, всего 10%, степень окисления диоксида серы при этой же температуре.

На пилотной установке Рубежанского ПО “Краситель” (Украина) проведены испытания ВПЯМ с палладиевым слоем в очистке газовых выбросов производства фталевого ангидрида с целью выбора оптимальной по стоимости и эффективности каталитической системы для использования в промышленной установке термокatalитического дожигания отходящих газов. На РПО “Краситель” фталевый ангидрид производят окислением о-ксилола на ванадий-титановом катализаторе производства ФРГ. Для повышения селективности процесса и стабильности катализатора окисление проводят в присутствии диоксида серы, периодически подаваемого в реактор в количестве 0,05 %. Сравнительные испытания каталитических блоков дожигания разного типа были проведены на пилотной установке термокatalитического дожигания отходящих газов, состоящие из четырех царг. Первая царга - реактор дожигания, включающий в себя горелочное устройство и подводящие трубопроводы для отходящего и природного газов. Вторая царга заполнена на высоту около 100 мм слоем инерта, в качестве которого использованы кольца Рашига, для более равномерного распределения нагретого газового потока и защиты катализатора от возможного проскока пламени горелки. Третья царга - непосредственно каталитический реактор, представляющий собой сварной цилиндр из нержавеющей стали высотой 400 мм, диаметром входа 215 мм и выхода 310 мм. Четвертая царга имеет выход для отбора проб газов после каталитического реактора. Образцы катализатора, представляющие собой пластины ВПЯМ со слоем оксида алюминия и палладием диаметром

210 мм и высотой 25 мм, были загружены в реактор в два слоя по 150 мм (6 пластин) с разделяющим их проволочным каркасом высотой 100 мм. Объемные нагрузки на катализатор составляли от 40000 и 20000 обратных часов, а время работы 200 часов. Испытания проводили при расходе отходящих газов 192-358 м³/час и температуре 300-410 °С. Содержание СО в газах определяли газохроматографически на молекулярных ситах. Результаты испытаний, полученные на этой пилотной установке четырех типов катализаторов, представлены в табл. 5.8.

ВПЯМ-катализаторы показали высокую активность по дожигу СО даже при больших объемных скоростях и при относительно низкой температуре и без слоя WO₃. Сопоставимые данные по эффективности катализаторов дожига в зависимости от нагрузки, рабочей температуры и времени работы получены на пилотных установках ВНИИ КП, НИФХИ им. Каропова, (Москва) и НИИПМ (г. Пермь) (табл. 5.9).

Табл.5.8

Результаты испытаний на пилотной установке блока очистки газовых выбросов на основе ВПЯМ с содержанием палладия 0,3 % нагрузка 19000 ч⁻¹, содержание SO₂ 63 x 10⁻⁴ %, время работы катализатора 200 часов

Т, °С	Содержание СО %			Эффективность дожига, %	
	ВХОД	в блоке	ВЫХОД	в блоке	ВЫХОД

321	0,21	0,0001	0,0001	99,9	99,9
319	0,28	0,014	0,0001	95,0	99,9
411	0,18	0,002	0,0001	98,9	99,9
313	0,22	0,011	0,0001	95,0	99,9
341	0,24	0,010	0,0001	95,8	99,9
347	0,25	0,010	0,0001	96,0	99,9
320	0,26	0,014	0,0001	94,6	99,9
300	0,25	0,010	0,0001	96,0	99,9

В подавляющем большинстве случаев при наличии катализатора помимо основной протекает еще ряд параллельных и последовательных реакций: в отходящих газах производства фталевого ангидрида присутствуют продукты парциального окисления ксилола - о-толуиловый альдегид, фталевый ангидрид, а также продукты деструктивного окисления - CO, CO₂, малеиновый ангидрид. Таким образом, спектр компонентов, от которого необходима очистка газовых выбросов производства, достаточно обширен, поэтому необходимым катализаторы дожига широкого спектра действия.

Табл. 5.9

Сравнительная эффективность дожига CO на композиционных ВПЯМ, полученных по различным методам.

Каталитические блоки	Нагрузка ч ⁻¹ х 1000	Т, °С	Содержание CO, %		Степень дожига %
			ВХОД	ВЫХОД	

ПК-ШО- Pd 0,1% (ИК СО РАН)	15	400	0,28	0,023	91
ВПЯМ-инвар Pd 0,3% (НИФХИ им.Карпова)	25	350	0,28	0,005	98
ВПЯМ-никель/ Ir/Ru (Норильский ГМК)	20	380	0,28	0,23	18
ВПЯМ /Al ₂ O ₃ / Pd 0,1% (РИТЦ ПМ)	40	320	0,28	0,001	99,9

Из таблицы 5.9 видно, что катализатор на основе модифицированного оксидом алюминия ВПЯМ показал высокую активность по дожигу СО даже при больших объемных скоростях и при относительно низкой температуре.

Ряд испытаний проведен на лабораторной проточной установке, приведенной на рис. 5.18. В реактор помещался образец диаметром 31 мм и высотой 35 мм. На установку поочередно подавалась искусственная смесь, содержащая пары бензола и окись углерода. Результаты испытаний приведены в табл. 5.10 и 5.11. Из данных таблиц видно, что эффективность очистки вентиляционных выбросов от оксида углерода составляет 96-99,9% (при температуре образца свыше 240 °С). Эффективность очистки от паров бензола колеблется от 87 до 97% при температуре блока от 220 до 370 °С.

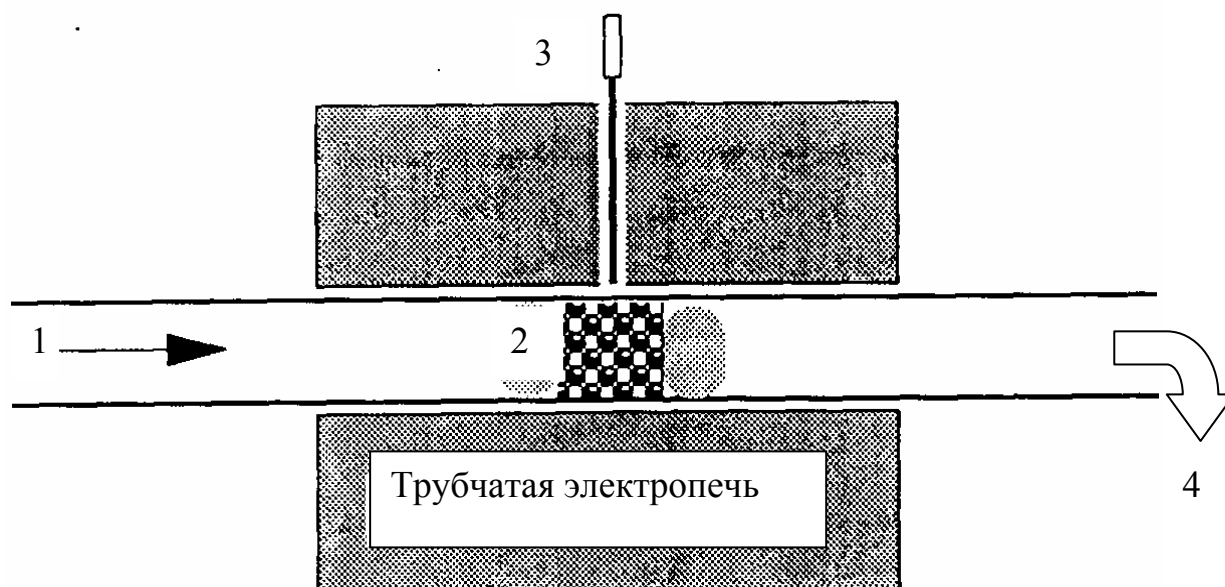


Рис.5.18. Схема проточной установки по испытанию дожига паров органических соединений на композиционных ВПЯМ

1- подача паровоздушной смеси; 2-образец композиционного ВПЯМ;
3- термопара; 4- забор воздуха в газоанализатор

Табл. 5.10

Результаты очистки вентиляционных выбросов от СО

Температура образца, °С	Скорость подачи смеси, л/мин	Концентрация оксида углерода, мг/м ³		Степень очистки, %
		До блока	После блока	
200	6,0	300	200	33
240	6,0	240	не найден	99,9
240	6,0	100	4	99
280	6,0	160	не найден	99,9
310	4,5	500	20	96
320	4,5	450	15	97
330	5,5	500	20	96
350	6,0	250	не найден	99,9

Дожиг паров органических соединений на блоках ВПЯМ

На основе никелевых и медно-никелевых ВПЯМ методом пропитки были приготовлены медно-марганцевые композиционные ВПЯМ-катализаторы. Испытания пяти образцов проведены на проточной лабораторной установке каталитического обезвреживания в паро-воздушных смесях, содержащих толуол в концентрации 3 г/м³, температура процесса 300, 350, 400 °С; данные испытания образцов приведены в табл. 5.12, где для сравнения приведена активность медно-марганцевого катализатора на основе промышленного шарикового катализатора на основе глинозема [263].

Табл. 5.11. Дожиг паров бензола на композиционных ВПЯМ

Температура образца, °С	Эффективность очистки, %
220	88
240	94
350	97
370	96

Табл. 5.12. Дожиг толуола на композиционных ВПЯМ

Состав композиционных ВПЯМ	Степень дожига (%) при температуре процесса °С		
	300	350	400
Pd(Ni-ВПЯМ)	73,1	96,4	99,1
Pd(Cu-Ni-ВПЯМ)	78,5	95,3	98,4
Cu-Mn(Ni-ВПЯМ)	90,5	98,2	99,8
Cu-Mn(Cu-Ni-ВПЯМ)	92,1	98,2	99,8
Cu-Mn(глинозем, шарики)	70,5	86,7	96,8

ВПЯМ-катализаторы обладают повышенной активностью, особенно при температурах 300-350 °С, на 5-10% по сравнению с промышленным катализатором при температуре процесса 400 °С активность всех образцов приближается к 100 %. Наиболее эффективными в дожиге паров органических соединений при больших нагрузках, как и следовало ожидать, были ВПЯМ, содержащие палладий (табл. 5.13 и 5.14) [263].

Табл. 5.13

Степень окисления органики ВПЯМ-катализатором с содержанием палладия 0,2 вес.%; удельная поверхность 20м²/г;

Дожигаемое соединение	Содержание Паров, г\см ³	Объемная скорость ч ⁻¹ х 1000	Т, ° С	Степень конверсии %
Этилацетат	2,4	12	220	92
	2,5	12	240	87
	2,4	12	260	90
	3,2	12	280	93
	3,7	12	300	99,9
	7,6	12	350	99,9
Толуол	3,0	5	300	95,5
	3,0	5	350	98,5
	3,0	5	400	99,3
Трикрезол: ксилол в соотношении 1:4	2,3	30	300	91,3
	1,8	30	350	93,3
	1,5	30	400	96,7
	10,0	30	450	97,7
Фталевый ангидрид	0,03	19	350	97

Табл. 5.14

Дожиг газовых выбросов эмальагрегата композиционным ВПЯМ с содержанием палладия 0,2 вес.% при объемной нагрузке 60 тысяч час⁻¹ и рабочей температуре 400 °С в зависимости от времени работы

Дожигаемое соединение	Концентрация г\см ³	Время работы часы	Степень конверсии %
Трикрезол	0,1	350	94
	0,24	750	95,3
	0,19	1500	73,1
	0,25	3000	40
Фенол	0,0065	350	85,6
	0,0055	750	99,2
	0,082	1500	94,4
	0,035	3000	53,3
Ксилол	0,08	350	45,8
	0,4	750	86,2
	0,45	1500	94,4
	0,25	3000	53,3

На опытном стенде исследована активность блоков ВПЯМ на основе различных носителей с нанесенным каталитическим слоем по технологии, разработанной в Научном центре порошкового материаловедения, г. Пермь. Для моделирования ресурсных испытаний дожига газовых выбросов химических реакторов применялось искусственное старение блоков термообработкой при 1050 °С водяным паром в течение 24 часов. Результаты показали увеличение эффективности работы каталитических блоков (снижение температуры начала работы блоков, увеличение степени конверсии) в процессе

искусственного старения, механизм и объяснение процесса активации описаны нами отдельно.

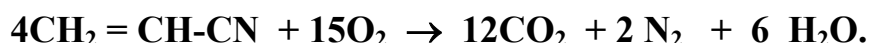
Таблица

5.15

Стендовая проверка эффективности работы до и после искусственного старения блоков композиционного ВПЯМ.

Блоки	Температура 50% конверсии бутана, °С		Конверсия при 400 ° С			
	До	после	Бутан		СО	
			до	после	до	после
Соты керамика	250	235	99	99	96	98
ВПЯМ-керамика	305	263	98	99	97	99
ВПЯМ-нихром	247	226	99	99	97	98
N.E.CHEMCAT	190	271	99	98	96	98

Для дожига газовых выбросов производства акриламида СП "Moskau-Stockhausen-Perm" AG, отработан процесс дожига основного токсичного компонента выброса- акрилонитрила [265].



Определение возможности и эффективности использования данного способа осуществлялось на лабораторной установке проточного типа.

Блоки ВПЯМ на основе нихрома Х25 с оксидом алюминия и платино-родиевым каталитическим слоем диаметром 35 мм и толщиной 28 мм в количестве 2 штук устанавливались в реактор - кварцевую трубку. Расстояние между элементами 30 мм. Нагрев элементов осуществлялся двумя последовательно установленными трубчатыми электropеками с регулированием температуры нагрева. Измерение температуры проводилось двумя термопарами (регистрирующий потенциометр КСП-2) в трех точках. Постоянно на расстоянии 3 - 5 мм за вторым, по потоку газа, каталитическим

элементом и периодически в испарительной емкости и пространстве между кварцевой трубкой и электропечью.

Подача паров акрилонитрила осуществлялась следующим образом. Сжатый воздух из магистрали подавался в испарительную емкость. Изменение расхода осуществлялось вентилем точкой регулировки. Измерение расхода - расходомером типа РГ-4.0 и лабораторным пенным расходомером на выходе из реактора. Поток воздуха попадал в испарительную емкость, захватывал пары акрилонитрила и направлялся в реактор. Концентрация паров акрилонитрила регулировалась путем установки в испарительную емкость бьюнгов с акрилонитрилом разного диаметра, т.е. разной площадью испарения.

Эффективность работы установки определялась по разнице концентраций акрилонитрила до и после реактора. Исходная концентрация замерялась в испарительной емкости. Конечная - на выходном срезе реактора.

Отбор пробы проводился медицинским шприцем на 10 см^3 непосредственно из испарительной емкости через специально установленную прокладку и внутри реактора на расстоянии 20 мм до выходного среза. Отобранные пробы немедленно вводились в хроматограф. В процессе экспериментальных работ были использованы две пары каталитических элементов. Одна пара - новые, активированные водородом. Вторая пара - искусственно состаренные 10 циклами: воздух 800°C - вода 20°C . Искусственное старение проведено с целью быстрого ориентировочного определения ресурса работы блоков композиционного ВПЯМ и соответствует примерно 12 месяцам эксплуатации.

Опробованные режимы на состаренных каталитических элементах: расход газовых выбросов от $0,6 \text{ дм}^3/\text{с}$ до $2,0 \text{ дм}^3/\text{с}$, что обеспечивает линейную скорость потока газов перед катализатором от $0,7 \text{ м/с}$ до $2,2 \text{ м/с}$ и время контакта с катализатором от $0,078 \text{ с}$ до $0,025 \text{ с}$. Концентрация акрилонитрила изменялась от 480 мг/м^3 до 50 г/м^3 . Температурные режимы от 300°C до 590°C .

На новой паре каталитических элементов были опробованы следующие режимы:

- расход газов 0,8 - 5,3 дм³/с;
- линейная скорость газового потока в реакторе 0,9 - 5,5 м/с;
- время контакта потока с катализатором 0,01 - 0,06 с;
- температура элементов 200 - 485⁰С;
- концентрация акрилонитрила 68 - 805 мг/м³.

Полученные результаты показали (табл. 5.10), что при использовании двух новых каталитических элементов при концентрации акрилонитрила в пределах от 400 до 805 мг/м³ (согласно проектным данным максимальная концентрация 586 мг/м³, а линейная скорость при использовании каталитических элементов размером 145x145 мм до 4 м/с) и линейной скорости потока в реакторе до 3,3 м/с степень очистки составляет 91 - 94%.

Концентрация акрилонитрила на выходе составляет при этом 26,8 - 51,6 мг/м³. Данная эффективность достигается при температуре 400 – 420 °С.

Эффективность дожига на искусственно состаренных элементах заметно ниже и достигала 90% только при исходной концентрации акрилонитрила более 1,5 г/м³, температурах более 450 – 500 °С и скоростях потока менее 1 м/с. Концентрация акрилонитрила на выходе 152,16 - 196,15 мг/м³.

Табл. 5.16

Эффективность дожига паров нитрила акриловой кислоты на блоках ВПЯМ с оксидом алюминия и платиново-родиевым слоем

Концентрация паров акрилонитрила, мг/м ³		Эффективность дожига, %
Исходная	конечная	
690,3	40,76	94,1
700,5	42,03	94,0

Оптимальный температурный диапазон при работе на новых катализаторах при скорости потока газов 3 м/с составляет 400-420 °С.

С увеличением расхода газов эффективность дожига снижается и для поддержания ее на прежнем уровне требуется подъем температуры.

Испытания элементов, прошедших стадию искусственного старения, показали, что они могут использоваться в срок до 1 года. Падение эффективности можно избежать за счет использования большого количества каталитических элементов и периодического повышения температуры.

Найдены константы скорости реакции K_T по уравнению для реакций первого порядка (табл. 5.17) и величина эффективной энергии активации $E = - 3949,7$ дж/моль.

Табл. 5.17

Зависимость константы скорости сжигания акрилонитрила
от температуры

Температура, °C	42	370	530	240	200
Константа скорости реакции, с ⁻¹	11	90,80	75,01	37,04	12,04

Дожиг метана на блоках ВПЯМ

Дожиг метана проводился на цилиндрических каталитических блоках нихромового ВПЯМ плотностью 0,6 г/см³, с размерами ячеек 2-4 мм, диаметром и высотой 25 мм в установке, приведенной на рисунке 5.19. На поверхности образцов химическим осаждением наносили слой трех различных составов Pd,Rh/Al₂O₃ ; Pt,RhCe/ Al₂O₃; Pt,Rh/ Al₂O₃. Содержание драгоценных металлов составляло 3 г/л катализатора. В качестве каталитического блока сравнения при испытаниях был выбран катализатор дожига метана марки SHR-E производства фирмы N.E.CHEMCAT (США), представляющий собой кордиеритовые сотовые блоки с каталитическим слоем Pd/La₂O₃/Al₂O₃ с содержанием палладия 7 г/л.

Каталитические блоки помещались в кварцевую трубу, нагреваемую по заданной программе трубчатым нагревателем, снабженным термопарой, регистрирующей температуру каталитического блока. Расход подаваемого газа составлял 9,8 л/мин (объемная скорость 48000 ч^{-1}), концентрация метана составляла 1 об. % по отношению к воздуху. Скорость повышения температуры составляла $10 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, время сохранения температуры на каждой ступени нагрева 15 мин.

Конвертированный газ анализировался хроматографом непрерывного действия "HORIBA" с пламенно-ионизационным детектором для метана и катарометром для CO и CO_2 . Пробы отбирались каждые три минуты и усреднялись за время сохранения температуры. Результаты испытаний приведены на рис. 6.6.

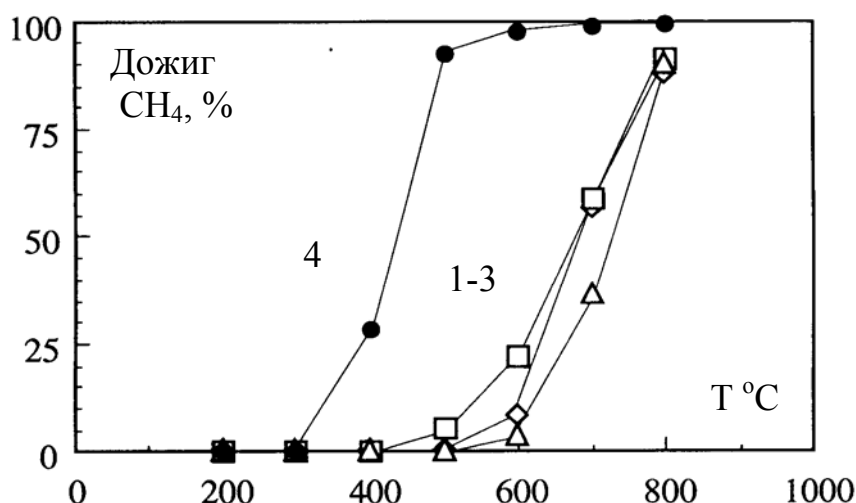
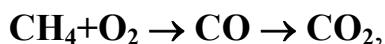


Рис. 5.19. Дожиг метана на NiCr-ВПЯМ с каталитическим слоем 1- Pd,Rh/ Al_2O_3 ; 2- Pt,RhCe/ Al_2O_3 ; 3- Pt,Rh/ Al_2O_3 в сравнении с 4- блоком N.E.CHEMCAT

Блоки на основе ВПЯМ показали меньшую каталитическую активность по сравнению с каталитическим блоком сравнения при температурах менее $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$, что связано с меньшим содержанием драгметаллов. Порядок их активности $\text{Pd,Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Pt,RhCe}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Pt,Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$

При этом установлен факт промежуточной конверсии метана в оксид углерода, начиная с 600 °С, по реакции:



что не наблюдалось для каталитического блока сравнения (рис. 5.20). Это связано с конверсией метана в оксид углерода на никромовой основе ВПЯМ, являющейся активным катализатором конверсии метана.

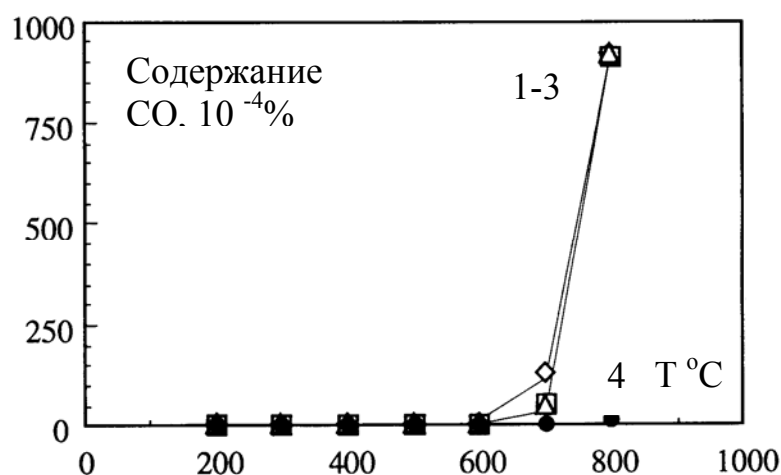
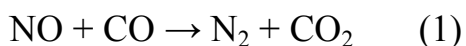


Рис. 5.20. Конверсия метана в CO на NiCr-ВПЯМ с каталитическим слоем
1- Pd,Rh/Al₂O₃ ; 2- Pt,RhCe/ Al₂O₃; 3- Pt,Rh/ Al₂O₃ в сравнении с
4- блоком N.E.CHEMCAT

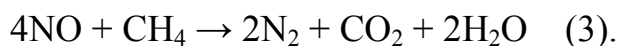
5.5. ВПЯМ-катализаторы восстановления оксидов азота в отходящих газах теплоэнергетики

Было проведено два цикла испытаний каталитического блока объемом 1 м³ с пластинчатыми носителями на газовом котле Новосвердловской ТЭС, которые показали перспективность и пригодность перовскитных катализаторов для восстановления оксидов азота в отходящих газах, в том числе без дополнительного введения восстановителей, т.е. за счет снижения подачи воздуха в зону горения. Восстановителем оксидов азота служит как

указывалось выше возникающий при сжигании топлива монооксид углерода, избыток которого дожигается каталитически до CO₂:



При исходном содержании NO 250 ppm, CO – до 500 ppm, достигалось разложение 60-80 % оксидов азота, дожигание 100 % угарного газа. Реакция восстановления оксидов азота протекала при температуре 450-500⁰С. Наличие 10-20 ppm SO₂ не приводило к отравлению катализатора в течение месячного срока испытаний. Дополнительное введение в зону термokatалитической очистки природного газа позволяло снизить температуру реакции до 350-400⁰С и еще повысить степень конверсии оксидов азота:



Одна из важнейших экологических задач теплоэнергетики снижение уровня загрязнения окружающей среды оксидами азота относится как к большой энергетике (теплостанции), так и малой - на уровне котельных, отопительных устройств, теплогенераторов. Испытания катализаторов на горелочном устройстве, работающем на природном газе, также дали положительные результаты. Испытания проводились на газовой горелке общей мощностью 120 кВт (стенд газопотребляющего оборудования "Oilon GP-6-10") с отбором газов из заданной температурной зоны факела горения в трубчатый реактор, заполненный сложнооксидными (перовскитными) катализаторами на носителях из высокопористых ячеистых материалов (ВПЯМ). Исходное содержание оксидов азота в расчете на NO и угарного газа CO в дымовых газах регулировалось путем изменения режимов работы горелки, в частности, избытка воздуха (α). В качестве холостого опыта служил аналогичный трубчатый реактор с носителями без каталитического покрытия. Объемная скорость при прохождении через каталитический реактор порядка 2 м³/час дымовых газов и объеме катализаторов 30-60 см³ составляла 30 000 – 70 000 ч⁻¹. Содержание каталитической композиции на носителе, как правило, не превышало 10 мас %. Температура газов измерялась термопарами на входе и

выходе из каталитического блока, а состав газов определялся газоанализатором IMR-3000P.

Для нанесения каталитических композиций использовали в качестве ВПЯМ, в частности, пеноникель производства Норильского ГМК (Никелевый завод) марки К-20 толщиной 20 мм, с диаметром пор 1,8-3,5 мм, пористостью 96,5 %, плотностью 0,3 г/см³, проницаемостью по воздуху $5,5 \cdot 10^{-8}$ м². Были испытаны каталитические элементы с перовскитными покрытиями 4 различных составов.

Для обеспечения восстановления оксидов азота задавался недожог природного газа за счет уменьшения количества подаваемого воздуха, при этом в зоне каталитической очистки повышалось содержание СО, наиболее эффективная работа катализаторов наблюдалась при невысоких значениях α . Оптимальной температурной зоной установки катализаторов являлась 480-550°C (рис. 5.21, табл. 5.18). Катализаторы обеспечивали снижение содержание оксидов азота при их исходном содержании в дымовых газах 30-100 мг/м³ в среднем на 60%. Оценочное содержание угарного газа, необходимое для обеспечения восстановления оксидов азота, составляло в проведенных опытах порядка 200-250 мг/м³ (рис. 6.9, табл. 6.19), на графиках приведены также сравнительные данные для более высоких содержаний СО. Эффективность дожигания на катализаторах СО, не

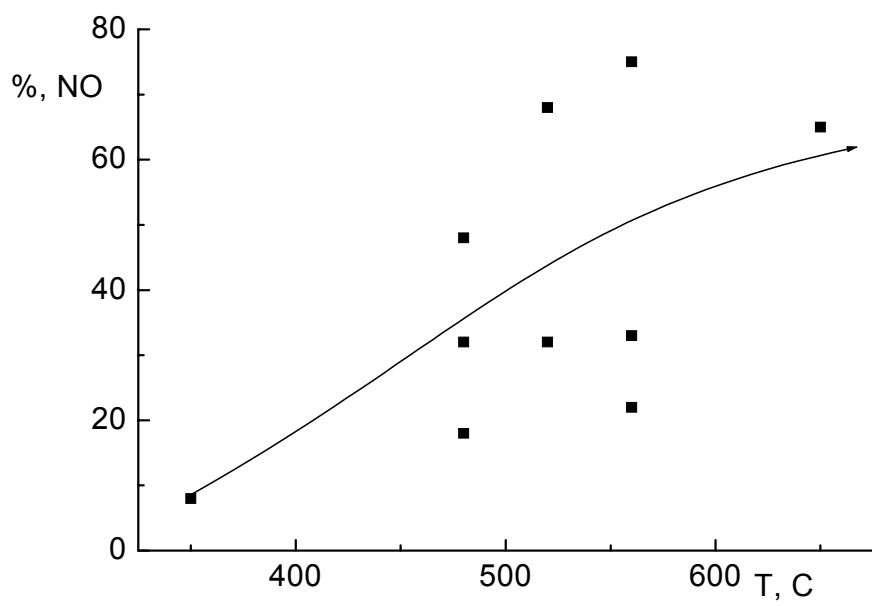


Рис. 6.8.

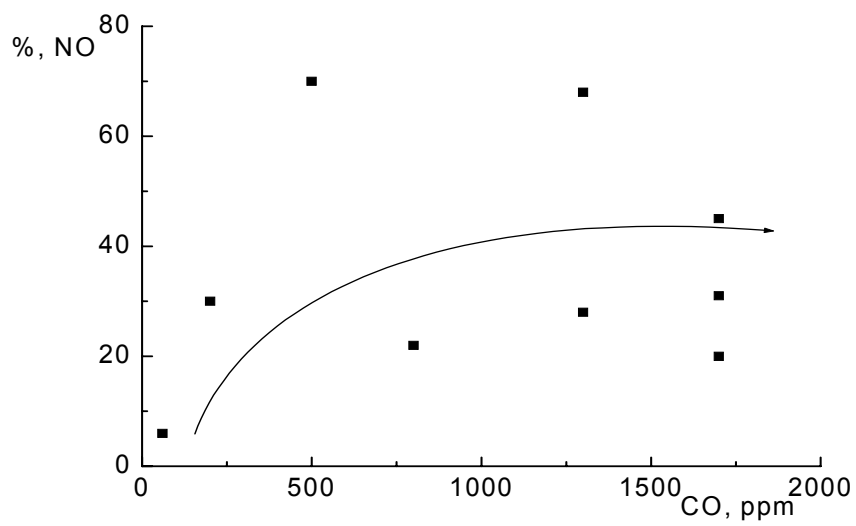


Рис.5.21.

Табл.5.18

Носитель без катализатора					Темп. на вых. из реакт., оС	Катализатор						Темп. на вых. из реакт., °С	Эффек- тивн., % по NO _x / CO
Конц. NO _x , мг/м ³		Конц. CO, мг/м ³		α		№ партии	Конц. NO _x , мг/м ³		Конц. CO, мг/м ³		α		
Изме- ренное знач.	Прив. к α=1	Изме- ренное знач.	Прив. к α=1				Изме- ренное знач.	Прив. к α=1	Изме- ренное знач.	Прив. к α=1			
42	55	25	33	1,32	436	1	24	51	10	21	2,14	436	7/36
44	62	72	102	1,42	501	1	35	53	20	29	1,47	505	15/72
52	65	266	330	1,24	582	1	52	57	57	72	1,27	595	12/78
51	66	298	384	1,29	472	2	47	61	65	84	1,29	481	8/78
50	52	571	588	1,03	505	2	50	52	116	119	1,03	512	0/80
53	54	1031	1041	1,01	552	2	51	51	15	15	1,00	550	6/99
48	49	857	874	1,02	600	2	42	42	132	132	1,00	600	14/85
48	49	857	874	1,02	600	2	35	35	195	195	1,00	601	29/78
54	62	89	101	1,14	366	3	51	58	56	64	1,14	409	6/37
26	26	1711	1711	1,00	366	3	20	20	111	111	1,00	485	23/94
31	31	1311	1311	1,00	512	3	22	22	146	146	1,00	514	29/89
31	31	1311	1311	1,00	512	3	11	11	240	240	1,00	511	65/82
46	46	239	239	1,00	525	3	32	32	40	40	1,00	526	30/83
37	37	419	419	1,00	525	3	12	12	70	70	1,00	536	68/83
41	41	869	869	1,00	553	3	32	32	31	31	1,00	555	22/96
69	96	48	67	1,39	610*	3+4	57	81	2	3	1,43	383	16/96
76	87	124	143	1,15	662*	3+4	53	58	24	26	1,10	431	33/82
52	52	499	499	1,00	667*	3+4	22	23	99	101	1,02	420	56/80
94	95	235	237	1,01	555*	1+2	54	55	25	25	1,01	361	42/89
93	93	349	349	1,00	564*	1+2	54	55	41	41	1,01	363	41/88
96	98	177	180	1,02	564*	1+2	63	63	24	24	1,00	363	36/87
98	99	225	227	1,01	564*	1+2	65	65	28	28	1,00	363	34/88
96	96	313	313	1,00	564*	1+2	65	65	38	38	1,00	363	32/88

израсходованного на восстановление оксидов азота, была достаточно высокой - порядка 90% и более. Это достигалось за счет окисления СО остаточным кислородом дымовых газов (рис. 5.21, 5.22, табл. 5.18). Реакция окисления СО является экзотермической, она служила источником дополнительного тепла, выделяющегося на катализаторе и поддерживающего оптимальный температурный режим.

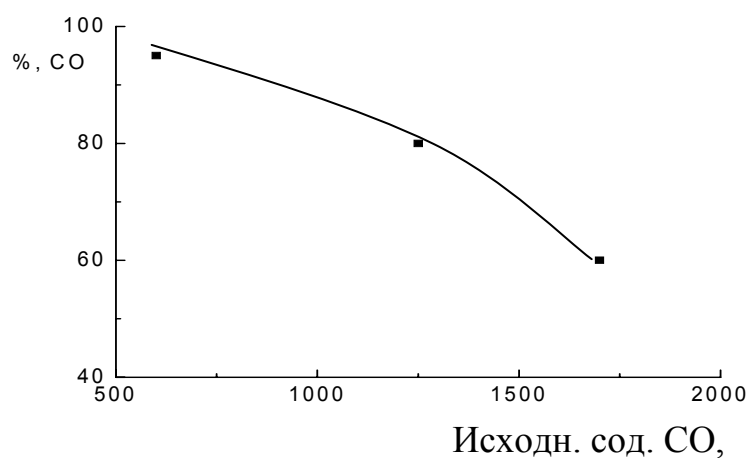


Рис.6.10

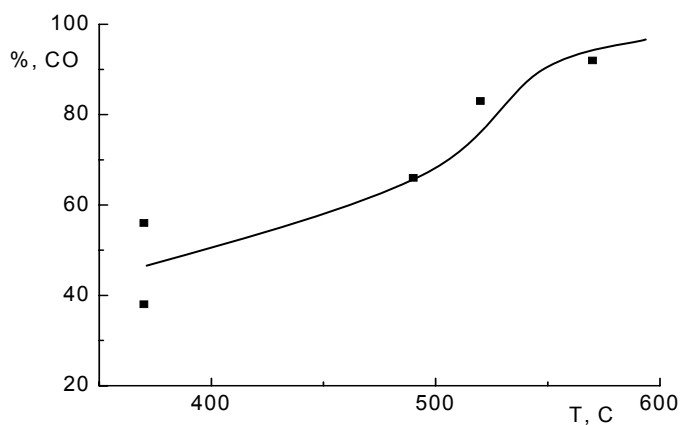


Рис. 5.22.

Эффективность катализаторов может быть повышена комбинированием их в зоне очистки газов, т.к. одни из них могут быть наиболее активны в реакции восстановления оксидов азота, а другие – при дожигании остаточного СО. Изменение объема катализаторов в реакторе существенно не изменяло в проведенных опытах процент восстановления оксидов азота, можно таким образом предположить, что использованные объемные скорости не являются предельными.

Таким образом, каталитические элементы на основе высокопористых ячеистых материалов и сложнооксидных перовскитных покрытий являются перспективными для создания экологичных энергетических установок, работающих на природном газе, с пониженным выбросом оксидов азота. При исходном содержании в дымовых газах горелки порядка 50 мг/м^3 оксидов азота и заданным для их восстановления содержанием СО 200 мг/м^3 прогнозируемый выброс этих веществ после термокatalитической очистки составит соответственно по 20 г/м^3 . Прогнозируемый ресурс работы катализаторов $\sim 15\text{-}25$ тыс. часов. При расчетной нагрузке на катализатор $50\,000 - 100\,000 \text{ ч}^{-1}$ для горелки мощностью 100 кВт потребуется $\sim 3\text{-}6 \text{ дм}^3$ катализатора (объем дымовых газов по расчету при 550°C составил около $300 \text{ м}^3/\text{ч}$).

Понятно, что описанные термокatalитические нейтрализаторы способны решать проблемы удаления угарного газа из отходящих газов в металлургии, на горно-обогажительных и агломерационных фабриках. Для их максимальной эффективности при этом требуется также решение проблемы предварительного обеспыливания выбросов.

Проведенные исследования позволили получить также каталитические материалы, активные по отношению к реакции окисления СО при температурах в интервале $50\text{-}100^\circ\text{C}$, что дает перспективы их применения для финишной низкотемпературной очистки отходящих газов.

Эксперименты по окислению компонентов природного газа на перовскитных композициях, нанесенных на различные носители

(волокнистые, сотовые, ВПЯМ) показали, что эти реакции осуществляются уже при 300-350 °С с выделением тепла, необходимого для работы беспламенных каталитических отопительных устройств. Обычно при работе таких устройств в зоне каталитического горения реализуются температуры не выше 600-650 °С. Снижению температуры окисления метана, составляющего основную часть природного газа, способствуют примесные компоненты, облегчающие возникновение радикальных частиц.

5.6. Нейтрализация выхлопных газов карбюраторных двигателей внутреннего сгорания на блоках ВПЯМ.

В качестве металлического носителя катализатора дожига использовали высокопористые ячеистые материалы на основе Ni, Fe-Al, NiCr. Никель и алитированное железо не выдерживали температуры 800 °С вследствие низкой термостойкости, а NiCr-ВПЯМ с диаметром ячейки 2-3 мм и пористостью 91% выдерживал высокие механические нагрузки и температуру до 1000 °С.

Результаты испытаний каталитического блока дожига выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания на основе композиционного ВПЯМ- NiCr со слоем гамма-оксида алюминия и платино-родиевой черни на газоанализаторе МЕХА 2200 производства фирмы Horiba, (Япония) приведены в табл. 6.20. Испытания блока дожига в отделе испытания двигателей Управления конструкторско-экспериментальных работ АЗЛК (Москва) проводились в сравнении с одним из лучших аналогов производства фирмы OLSON США на автомобиле Москвич-2141, оснащенном электронным карбюратором, регулирующим состав горючей смеси на беговых роликах по режимам городских циклов.

В табл. 5.19 приведены значения газодинамического сопротивления, влияющие на потерю мощности двигателя при установке блока композиционного ВПЯМ, а в табл. 5.20 значения эффективности работы

Табл. 5.19. Эффективность работы блоков композиционного ВПЯМ в сравнении с сотовым катализатором фирмы OLSON по ОСТ 37.001.054-86

№ цикла	Токсичность выбрасываемых газов г/испытательный цикл							
	СО		СН		NO _x		СН+ NO _x	
	ВПЯМ	Соты	ВПЯМ	соты	ВПЯМ	соты	ВПЯМ	соты
1	9.20	13.9	0.97	2.0	0.28	0.3		
2	1.57	0.2	0.19	0.2	0.25	0.4		
3+4	3.08	0.13	0.29	0.2	0.43	0.7		
Σ	13.85	14.23	1.45	2.4	0.96	1.4	2.41	3.80
1	8.40	19.7	0.84	2.3	0.26	0.2		
2	2.27	0.3	0.16	0.2	0.25	0.34		
3 +4	3.59	0.14	0.23	0.2	0.51	0.6		
Σ	14.26	20.14	1.23	2.7	1.02	1.14	2.25	3.84
Норма	30.0						8.0	

при холодном пуске катализатора на основе ВПЯМ по сравнению с западными аналогами. В табл. 6.23 представлены эксплуатационные характеристики и стоимость блоков нейтрализации выхлопных газов

Табл. 6.20. Газодинамическое сопротивление блоков дожига выхлопных газов на основе ВПЯМ и фирм Olson и BMW на объем двигателя до 2000 см³

Расход газов, кг/ч	Сопротивление блоков, Па		
	Olson	ВПЯМ	BMW
60	1250	500	1250
90	1900	1500	2500
150	3700	3500	5000
180	4200	6000	6900
220	5600	9000	9000

Табл. 5.21. Эффективность окисления блоком на основе ВПЯМ и катализатором фирмы VOLVO при нагрузке 6000 час⁻¹ СО

Рабочая температура блока, °С	Степень конверсии монооксида углерода		
	Композиционный ВПЯМ		Катализатор VOLVO
	Без пробега	Пробег 1000 км	
120	33	27	4
140	48	34	8
160	53	48	12
180	57	51	50
200	60	55	69

различного типа, в том числе и на основе композиционных ВПЯМ. Блоки композиционных ВПЯМ позволяют также решить проблему самопроизвольного возгорания нейтрализаторов, так как обладают свойствами пламяпреградителей. При искусственном старении блоков композиционного ВПЯМ обработкой водяным паром при 900 и 1050 °С наблюдалось незначительное снижение активности по восстановлению оксидов азота, меньшее чем у сотовых блоков и увеличение активности по дожигу углеводородов, показанное ранее.

Табл. 5.22. Сравнительные технические характеристики блоков нейтрализации выхлопных газов карбюраторных автомобилей

Основные параметры блоков	Производители блоков		
	Европа Kemira Catalyst	США Corning Glass Works	Россия НЦ ПМ
1. Эффективность очистки (%) по: СО	100	100	99
углеводородам	70	92	97
оксидам азота	97	98	97
2. Температура начала работы блока, °С	365	250	120
3. Материал блока	соты из фольги	соты из керамики	ВПЯМ- нихром
4. Объем блока, л	1,3	1,4	0,3
Длина, мм	440	400	200
Диаметр	125	130	90
Масса Pt,Pd,Rh в блоке, грамм	2	2	0,5
Масса блока, кг	2,5	2,6	1,0
Ресурс пробега, км	80000	80000	80000
Стоимость, \$ США	200	250	100

6. Удаление сажи

Механизм фильтрации сажи в выхлопных газах дизельного двигателя

Очистка выхлопа дизельного двигателя от твердых частиц вызывает трудности. Размер 70% сажевых частиц в выхлопе составляет менее 0,3

микрона, насыпная плотность порядка $0,075 \text{ г/см}^3$. Простая фильтрация сажи требует 7,5 л объема ловушки сажи на 100 км пробега для грузовика. В табл. 6.1 приведены различные типы фильтров дизельной сажи. Рециклизация сажи в двигатель невозможна из-за наличия в ней большого числа абразивных частиц. Регенерация фильтров обычно проводят их выжиганием нагревом специальными горелками или пропуская ток. Процесс улавливания частиц аэрозоля выхлопного газа может быть трех типов: диффузионное осаждение, взаимодействие с поверхностью и инерционное столкновение.

Табл 6.1 Фильтры дизельной сажи

Тип фильтра	Эффективность, %	Преимущества	Недостатки
Сотовые блоки	60-90	Высокая эффективность Приемлемая цена Содержат катализатор	Градиент перепада давления
ВПЯМ-нихром	30-75	Высокая термостойкость Содержат катализатор	Гидравлическое сопротивление Малая эффективность Трудность регенерации

На рис. 6.1. представлены различные типы частиц сажи. Частица 1 с малой массой, продвигается беспорядочным путем к материалу фильтра под

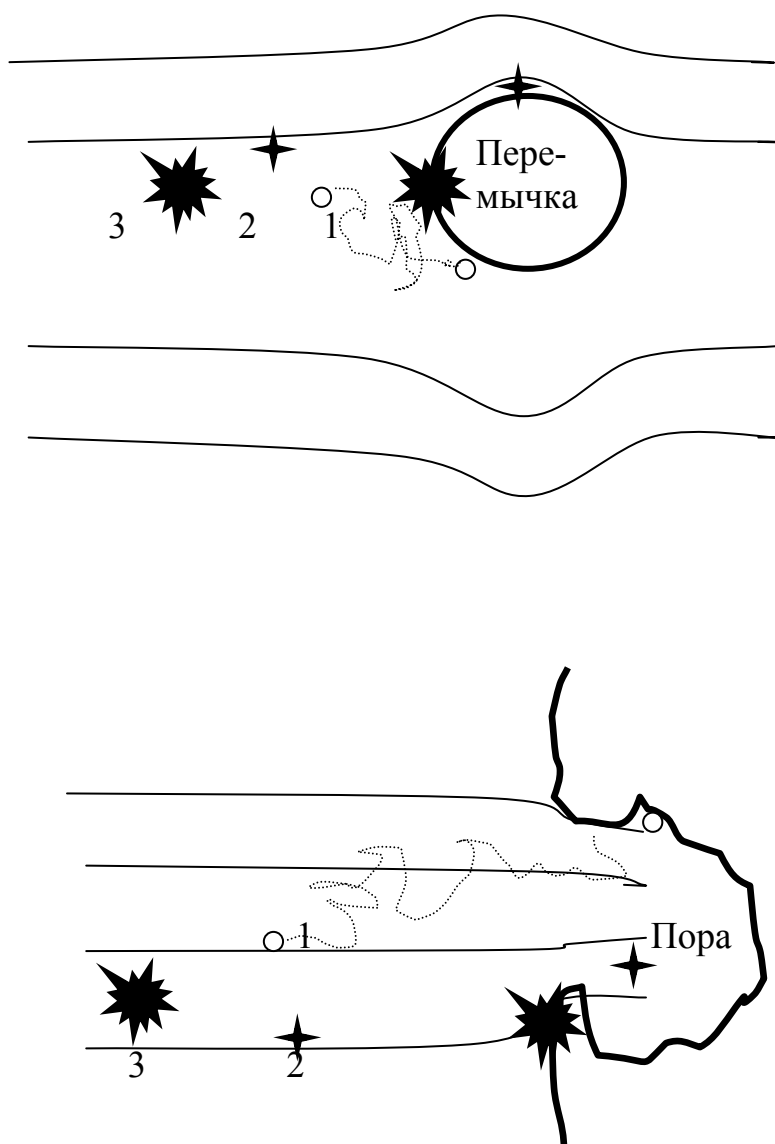


Рис. 6.1. Схема взаимодействия частиц в потоке газа с перемычкой и порой фильтра на основе ВПЯМ

действием броуновских сил. Частиц 2 обладает большей массой и уже не чувствительна к воздействию броуновских сил, но обладает малой инерцией и повторяет путь газового потока, проходящего в поре, или обтекающего перемычку ВПЯМ. Частица 3, имеющая большую массу и инерцию при изменении направления потока продолжает двигаться в первоначальном

направлении. При контакте происходит взаимодействие с материалом перемычки или поры. Для частиц 2 это происходит при попадании в поры и извилистые каналы. Вклад различных процессов в фильтрацию зависит от размера частиц, скорости потока, диаметра пор и перемычек. Диффузия определяет фильтрацию малых частиц в медленном потоке при достаточном времени нахождения в фильтре. Взаимодействие с поверхностью возрастает при увеличении соотношения размера частиц к размеру пор и перемычек. Инерционное столкновения увеличивается при больших скоростях потока и плотности частиц. Как правило накопление сажи улучшает эффективность фильтра до определенного предела, после чего неожиданно может произойти отрыв агрегатированных частиц с соответствующим увеличением выброса. Кроме того сажевые фильтры могут сорбировать значительное количество несгоревших углеводородов, при этом содержание углеводородов в выхлопе снижается до 20%. Материалом подобных фильтров может служить ВПЯМ на основе жаростойких сплавов, карбида кремния или кордиерита. Размер ячеек колеблется от 250 до 500 микрон, перемычки, образующие ячейки пронизаны микроканалами. Такие фильтры хорошо подходят для больших потоков газа. Сопротивление блоков незначительно, механизм улавливания частиц в основном инерционный. Материал удерживает 60-70% сажи, меньше чем сотовые фильтры с заглушками каналов, но его преимущество в отсутствие закупоривания ячеек. Фильтры изготавливают в виде сменных картриджей цилиндрической формы. Это обеспечивает снижение сопротивления потоку, равномерно распределяет накапливаемую сажу и облегчает регенерацию фильтра. При этом наблюдается снижение температуры зажигания и более равномерное распространение пламени при регенерации блока. Фильтр получают с числом ячеек 20-30 на 1 см². ВПЯМ хорошо работает при низких скоростях газа. Большой объем фильтра более подходит для грузовиков и автобусов, где меньше размерных ограничений. Электростатическое улавливание широко применяется в промышленности, в очистке газов после циклонов. В этом случае появляется дополнительное

загрязнение озоном, за счет эффекта короны. При электризации частиц сажи, процесс идет в основном на углеродных частицах. Электризуется около 80% частиц, каждая частица имеет заряд 1-5 элементарных зарядов, как положительных, так и отрицательных. В двигателях, выбрасывающих сажу без растворимой органики, на электродах можно собрать до 90% частиц. Заряд в 4000 вольт прилагается к кассете из множества параллельных коротких трубок, с малым диаметром, после чего размер частиц за счет агломерации увеличивается в сто раз. Кроме малой эффективности, сложностей с высоким напряжением, использование такой системы содержит риск короткого замыкания при накоплении сажи в каналах электродов.

Регенерация фильтров сажи

Фильтры сажи требуют постоянной регенерации и выжигания накопленной сажи для сохранения требуемого сопротивления выхлопным газам (10-15 кПа). Регенерация предпочтительна в малом потоке газа и при минимальном количестве сажи для предотвращения термического разрушения. Температура поджига сажи может быть снижена катализатором, находящимся в материале фильтра, в топливе, перед фильтром. Без катализатора дизельная сажа начинает окисляться при 380 °С, однако высокая скорость горения достигается при 550-600 °С и полное сгорание требует 700 °С. Катализатор позволяет снизить температуру начала окисления сажи до 170 °С и близкое к полному сгорание при 600 °С.

На каталитических фильтрах в первую очередь выгорает 50-80% растворимой органической фракции при температурах выше 200 °С. Это обеспечивает самоочистку фильтров при работе двигателя на полной нагрузке. Композиция платина/палладий/серебро на сотовых блоках снижает температуру сжигания сажи до 400 °С. При этом также уменьшаются выбросы СО и углеводородов. В отсутствии оксидов серы, сажа может окисляться оксидами азота при температурах менее 420 °С. Каталитическое

покрытие из оксидов цезия, молибдена и ванадия с добавками сульфата цезия на ВПЯМ-керамике может снизить температуры выжигания сажи до 360 °С. В таблице 6.2 приведены данные по снижению температуры сгорания сажи и увеличению скорости сгорания по сравнению с чистым графитом при введении в смесь различных оксидов металлов. Некоторые оксиды, обеспечивая снижение температуры реакции (оксиды никеля и лантана), не ускоряют ход реакции (или незначительно ускоряют, как диоксид церия в сравнении с оксидами меди и марганца). Термогравиметрические исследования показали, что реакция идет в два этапа, на первом при температурах до 500 °С оксид металла понижает энергию активации, на втором повышает скорость реакции.

Частицы сажи, осаждаемые на фильтре, при обычной температуре выхлопных газов 150-400 °С сгорают с недостаточной скоростью, поэтому сажевый фильтр не способен к самоочистке. Материал фильтра и структура его поверхности сильно влияют на эффективность сжигания сажи. Фильтры с большей проницаемостью и большей рабочей поверхностью показывают наибольшую эффективность. При этом решающими факторами являются толщина и объем макропор, где происходит осаждение частиц сажи.

Процесс сжигания сажи на поверхности фильтров можно разделить на три стадии:

- 1) до 200 °С- десорбция углеводородов, частичное окисление при поглощении кислорода без выделения углекислого газа.
- 2) 200 С- 600 °С - реакции изомеризации и расщепления, частичное и полное окисление при диффузии кислорода в поры с образованием углекислого газа с незначительным изменением массы.
- 3) свыше 600 °С -полное окисление остающейся матрицы сажевой частицы с образованием углекислого газа.

Экспериментальные исследования с наиболее активными комбинациями покрытие / носитель / фильтр показали, что возможно полное сжигание сажи при критически минимальной нагрузке.

Табл. 6.2. Активность оксидов металлов относительно графита в окислении сажи

Металл	Снижение температуры сгорания сажи, °C	Увеличение скорости сгорания относительно чистого графита
Na	92	230
Ca	124	4
Zn	130	-
Mn	130	86
Fe	131	-
K	137	-
NH ₄	137	-
Sn ²⁺	153	-
Ni	162	-
Pb	180	470
Cu	284	500
Ba	-	100
Au	-	240
V	-	340
Ag	-	1340
Cs	-	64

На скорость реакции выгорания сажи можно повлиять двумя разными способами: повысить температуру подачи энергии или увеличить реакционную способность частиц сажи к окислению с помощью катализаторов. Температуру можно повышать как за счет увеличения температуры выхлопных газов, так и за счет нагрева фильтра с осевшей на него сажей электронагревом или горелкой с дополнительной подачей топлива. Более изыскан каталитический способ повышения реакционной способности сажи к окислению. Катализатор может вводиться в виде добавки в дизельное топливо или наноситься на поверхность сажевого фильтра. При подборе катализаторов окисления сажи в выхлопных газах дизельного двигателя, целесообразно рассмотреть ранее проведенные исследования по аналогичным реакциям окисления графита, угля, сажи. Работы по каталитическому окислению графита и угля появились в 60-х годах прошлого

века. Изучалось влияние имеющихся в угле следов оксидов металлов на экспериментально обнаруженную различную скорость окисления образцов угля разного происхождения.

Как модельная система был использован графит, в качестве оксидов металлов исследованы металлы и их оксиды вплоть до актинидов. Особенно следует отметить работы, где процесс исследовался с помощью электронного микроскопа с контролируемой атмосферой и дериватографии. В таблице 6.3 представлена каталитическая активность чистых металлов в окислении графита в кислороде. Металлы отобраны как наиболее эффективные по окислению дизельной сажи из более поздних работ.

Табл. 6.3. Снижение температуры воспламенения порошка графита в кислороде в присутствии различных металлов

Катализатор	Содержание весовые %	Т сгорания, °C	Катализатор	Содержание Весовые %	Т сгорания, °C
Pb	0,15	382	Ni	0,45	613
V	0,20	490	Ir	0,40	638
Mn	0,45	523	Rh	0,20	622
Co	0,33	525	Ru	0,30	640
Cr	0,95	540	Pd	0,30	659
Cu	0,20	570	Ce	0,72	692
Mo	0,15	572	Zn	50,00	700
Ag	0,16	585	W	0,02	718
Cd	0,21	590	Hg	0,10	720
Fe	0,13	593	Sn	0,10	738
Pt	0,03	602	Графит	-	740

Разница между лучшей и худшей активностью для оксидов металлов, нанесенных на оксид алюминия незначительна, в отличие от платиново-

палладиевого катализатора. Для каталитической активности оксидов металлов при 400 °С с учетом термической стабильности, можно привести следующую последовательность:



В таблице 6.4 приведены данные по активности каталитического слоя с различной концентрацией, нанесенного на ВПЯМ из карбида кремния. На фильтре из карбидкремниевом ВПЯМ каталитическая активность увеличивается при увеличении нагрузки. Покрытие из оксида ванадия резко снижает энергию активации на 50% и более чем на два порядка увеличивает скорость реакции при 300 °С.

Активность оксидов металлов на поверхности карбидкремниевом ВПЯМ в реакции сжигания сажи уменьшается в следующей последовательности:



Увеличение нагрузки на катализатор снижает его эффективность в случае использования оксидов кобальта, церия и меди и не влияет на оксиды хрома, ванадия и цинка. С точки зрения кинетики окисления сажи карбид кремния не является оптимальным материалом носителя для сажевого фильтра. Оксиды алюминия, церия и титана более активны в данном случае. При использовании носителей из различных керамических материалов, наибольшую активность показывает диоксид церия и диоксид титана, обеспечивающие сжигание 5% сажи уже при 250 °С. Активность оксидов металлов, используемые в дожиге сажи приведена в таблице 6.4. Нормы Евро-4 для дизельных двигателей могут быть достигнуты только с очисткой выхлопных газов. Регенерируемые сажевые фильтры увеличивают расход топлива на 2%, имеют недостаточный ресурс работы, требуют дополнительной системы диагностики и контроля, удорожают двигатель.

Табл. 6.4

Относительные кинетические параметры окисления сажи на фильтрах с разным содержанием каталитического слоя (относительно собственно материала фильтра на основе карбидкремниевое ВПЯМ)

Катализатор	Содержание катализатора, моль/л	$k_{(300)}(\text{Kat})/k_{(300)}(\text{SiC})$	$k_{(400)}(\text{Kat})/k_{(300)}(\text{SiC})$	$k_{(500)}(\text{Kat})/k_{(300)}(\text{SiC})$	$E_a(\text{Kat})/E_a(\text{SiC})$
Ca	0,1	$2,43 \times 10^1$	$5,73 \times 10^2$	$6,09 \times 10^3$	0,86
Ca	0,4	$2,66 \times 10^1$	$4,51 \times 10^2$	$3,70 \times 10^3$	0,77
Ce	0,1	4,72	$1,46 \times 10^2$	$1,86 \times 10^3$	0,85
Ce	0,4	$6,90 \times 10^1$	1,68	$1,82 \times 10^3$	0,64
Co	0,1	1,98	$1,20 \times 10^2$	$4,14 \times 10^3$	0,88
Co	0,4	2,15	$1,17 \times 10^2$	$3,88 \times 10^3$	0,85
Cr	0,1	1,14	$1,32 \times 10^2$	$5,87 \times 10^3$	0,94
Cr	0,4	3,98	$2,16 \times 10^2$	$6,98 \times 10^3$	0,82
Cu	0,1	5,90	$2,17 \times 10^2$	$6,95 \times 10^3$	0,83
Cu	0,4	$2,32 \times 10^1$	$6,52 \times 10^2$	$1,05 \times 10^4$	0,69
Fe	0,1	1,16	$8,69 \times 10^1$	$3,42 \times 10^3$	0,92
Fe	0,4	4,71	$1,70 \times 10^2$	$4,46 \times 10^3$	0,80
Mn	0,1	5,15	$1,47 \times 10^2$	$2,78 \times 10^3$	0,76
Mn	0,4	$3,57 \times 10^1$	$9,16 \times 10^2$	$1,92 \times 10^4$	0,66
Ni	0,1	$5,65 \times 10^{-1}$	$6,72 \times 10^1$	$3,55 \times 10^3$	0,82
Ni	0,4	8,62	$3,20 \times 10^2$	$1,08 \times 10^4$	0,77
V	0,1	$3,26 \times 10^2$	$3,59 \times 10^3$	$2,92 \times 10^4$	0,47
V	0,4	$3,34 \times 10^2$	$4,36 \times 10^3$	$4,07 \times 10^4$	0,51
Zn	0,1	$9,93 \times 10^{-1}$	$1,30 \times 10^2$	$6,56 \times 10^3$	0,97
Zn	0,4	7,64	$3,18 \times 10^2$	$1,11 \times 10^4$	0,79
SiC*		1,00	$1,21 \times 10^2$	$5,17 \times 10^3$	1,00

Для SiC $k_{(300)}=1,04 \times 10^{-7} \text{ м}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$; $E_a=146,5 \text{ кДж/моль}$.

Непрерывно регенерируемый каталитический сажевый фильтр имеет возможность минимизировать эти недостатки. Из-за эффекта окисления сажи диоксидом азота, эта система позволит приводить снизить температуру сгорания сажи до 200 °С без топливных добавок или дополнительной горелки (рис. 6.2). Основные требования для этой системы - топливо с содержанием серы меньше чем 0,005% и соотношением оксиды азота/сажа больше чем 14 в выхлопе двигателя.

Если это отношение не доступно, непрерывная регенерация не гарантируется, и фильтр сажи может быть забит. Для сегодняшних двигателей грузового автомобиля, это соотношение - не проблема.

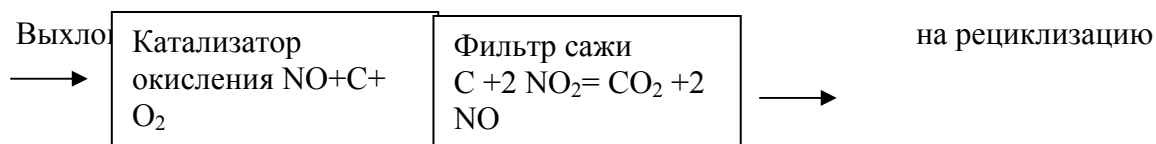


Рис. 6.2 Система непрерывно регенерируемого фильтра сажи

Для двигателей по нормам Евро-4 и Евро-5, которые должны иметь очень низкое содержание оксидов азота в выхлопе, использование данного фильтра требует снижения выбросов сажи двигателем. Реализация этой концепции означает увеличения расхода топлива на 3 % по сравнению с двигателями Евро-2.

6.1. Каталитическое окисление углерода кислородом воздуха

Были проведены исследования активности сложнооксидных катализаторов в реакции окисления углерода. Окисление углерода может происходить в присутствии твердофазных или частично расплавленных

катализаторов, при этом по каталитической активности выделяются сложнооксидные соединения, содержащие ванадий. Активность сложнооксидных материалов, например ванадата лантана, резко возрастает при введении в их структуру ионов щелочных металлов. В ряду щелочных металлов воздействие на каталитическую активность увеличивается с возрастанием атомной массы металла. Кроме того, промотирующее воздействие оказывает введение в состав катализаторов солей щелочных металлов, в частности, сульфата цезия. Механизм катализа вышеназванных реакций достаточно сложен, к сходному типу взаимодействий можно отнести процессы каталитической газификации углей и других углеродистых веществ. Катализаторами парокислородной газификации являются соединения щелочных металлов, например, карбонаты. При этом активность соединений щелочных металлов также возрастает в ряду от лития до цезия. Аналогичная закономерность отмечена и для реакций окисления углерода оксидом азота N_2O .

Термокаталитические устройства нейтрализации отходящих газов, работающие в непрерывном или периодическом режиме, должны обеспечивать практически полное выжигание поглощенной сажи. В процессе окисления углерода при малых степенях превращения, происходит существенное изменение реакционной поверхности частиц. Сажистые материалы различного происхождения имеют разное строение и состав. Например дизельная сажа образована иерархическими структурами: первичные частицы размером 0.15-0.17 мкм с удельной поверхностью порядка $75 \text{ м}^2/\text{г}$ объединяются последовательно во вторичные и третичные образования (цепочки, конгломераты, агрегаты), достигающие размеров 100 мкм. Образующиеся цепи наиболее крупных агрегатов неустойчивы и разрушаются при ударе о фильтрующие поверхности. Более мелкие структуры прочнее, поэтому отложения дизельной сажи состоят в основном из образований, не превышающих размером 5-10 мкм. Частицы могут содержать не полностью сгоревшие масла, минеральные компоненты от

присадок к горюче-смазочным материалам, продукты износа поршневой группы и пр. Такие примеси уменьшают эффективную поверхность окисления сажи, затрудняют доступ окислителей в поры, окисление частиц происходит только на их поверхности.

Кинетические параметры горения разных углеродистых материалов существенно отличаются. Для пылевидных частиц разных углей общая энергия активации (E) горения на воздухе изменяется в пределах от 75 до 170 кДж/моль. Очень сильно (на несколько порядков) различаются и полученные для этих реакций предэкспоненциальные множители (K_0) в уравнении Аррениуса. Определение кинетических параметров сопряжено с экспериментальными сложностями. Из-за влияния индивидуальных особенностей материалов имеется существенный разброс точек на экспериментальных зависимостях. Однако несмотря на это, выведены эмпирические уравнения (см. ниже) взаимосвязи между E и K_0 . Бóльшим значениям энергии активации соответствуют и бóльшие K_0 . При этом существует точка зрения, что величина K_0 пропорциональна количеству активных центров на поверхности углерода. С увеличением их количества энергия каждого центра снижается, что приводит к повышению энергии активации. Общая скорость реакций горения связана с величиной реакционной поверхности углерода. В качестве параметра, описывающего процесс, предложено использовать удельную поверхностную скорость реагирования углерода K_s^C . Эта величина зависит от того, как протекает процесс: в кинетическом или диффузионном режиме. Она связана с концентрацией кислорода в газовой среде, соотношением количества образующихся оксидов (CO и CO_2), другими условиями, о чем будет сказано ниже. Принято считать, что для углеродистых частиц размером не более 10 мкм реагирование на их внутренних поверхностях при невысоких температурах не играет существенной роли, а общая скорость горения определяется кинетикой химического взаимодействия кислорода с углеродом. Если горение углерода реализуется в слое, то определяющее

значение приобретают диффузионные процессы, а E снижается в несколько раз.

Чтобы свойства образцов при моделировании реакций с газами были воспроизводимы, выбирают какой-либо конкретный тип углеродистого материала, например активированный уголь. Нам также представилось возможным провести эксперименты с активированным углем, измельченным до 10 мкм, что приближает образцы по размерам частиц и их удельной поверхности к частицам сажи. Помимо этого и наличие минеральных веществ в угле приближает условия эксперимента к реальным. Проведен сравнительный анализ кинетических особенностей процессов окисления углерода кислородом воздуха и оксидом азота NO в присутствии сложнооксидного катализатора на основе ванадата лантана-цезия со структурой типа монацита, промотированного различными количествами сульфата цезия.

Для синтеза порошковых катализаторов использовали гексагидрат тринитрата лантана $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ квалификации “хч”, ванадат аммония NH_4VO_3 квалификации “ч”, нитраты цезия и калия CsNO_3 и KNO_3 квалификации “хч”, тригидрат динитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, нитрат серебра AgNO_3 “хч”, поливиниловый спирт марки 11/2. Синтез $\text{Cs}_x\text{La}_{1-x}\text{VO}_{4\pm y}$ ($x = 0-0.5$) осуществляли путем пиролиза полимерно-солевых композиций. На водяной бане готовили 5-10%-й раствор поливинилового спирта в дистиллированной воде, растворяли в нем заданные количества гексагидрата тринитрата лантана и нитрата цезия. Ванадат аммония растворяли в воде при нагревании, смешивали его с отдельной порцией водного раствора поливинилового спирта и водно-полимерным раствором нитратов. Гель высушивали в тонком слое под инфракрасной лампой и подвергали пиролизу, а затем прокаливанию 4 часа при 600°C . Анализировали продукт на дифрактометре ДРОН-1,5 в излучении $\text{Co}_{K\alpha}$ с использованием картотеки JCPDS. Для введения промотора сульфата цезия Cs_2SO_4 готовили водно-спиртовой раствор технического препарата и пропитывали порошок

катализатора заданным объемом такого раствора, сушку осуществляли при 90 °С. Остальные составы готовили также пиролизом полимерно-солевых композиций из соответствующих солей.

Катализатор (удельная поверхность порядка 8-15 м²/г) перетирали в агатовой ступке и смешивали в массовых соотношениях 4:1 с предварительно измельченным активированным углем типа БАУ (удельная поверхность около 100 м²/г, зольность 4 мас. %). В золе присутствовали оксиды алюминия, железа, кремния, а также микропримеси других металлов. Каталитическую активность по окислению углерода кислородом воздуха определяли гравиметрическим методом в открытом реакторе, слой смеси порошкового катализатора с углеродом помещался в керамические лодочки. Реакцию окисления углерода оксидом азота NO исследовали аналогичным образом в проточном кварцевом реакторе, через который пропускали со скоростью 30 мл/мин оксид азота, получаемый по реакции между крепким раствором нитрита натрия или калия (квалификация “хч”) и подкисленным соляной кислотой “хч” раствором сульфата железа(II) “хч”. Первый раствор по каплям приливали ко второму.

Для выбора оптимального состава катализатора предварительно были синтезированы составы Cs_xLa_{1-x}VO_{4±y} с x от 0 до 0.5 и структурой монацита, а также M_{0,1}La_{1,9}Cu_{0,95}V_{0,05}O_{4±y} (M = K, Cs), относящиеся к структурному типу K₂NiF₄. Получены однофазные образцы. Введение щелочных металлов приводило к изменению параметров кристаллической решетки типа K₂NiF₄. Указанные параметры при введении более крупного иона цезия были больше на 0.2 %, чем при замещении лантана калием. Активность сложных оксидов оценивали по реакции окисления углерода кислородом воздуха со ступенчатыми двадцатиминутными изотермическими выдержками реакционных смесей от 100 до 600°С. В качестве образца сравнения использовали углерод без катализатора или с добавками индифферентных веществ, равными по массе катализатору. Условную температуру зажигания реакции (T_{ig}) определяли из температурных зависимостей степени выгорания

углерода. Активность сложных оксидов $Cs_xLa_{1-x}VO_{4\pm y}$ была выше (T_{ig} 300-310°C), чем у $M_{0,1}La_{1,9}Cu_{0,95}V_{0,05}O_{4\pm y}$. Анализ активности катализаторов последнего типа подтвердил ее связь с атомной массой щелочного металла, входящего в структуру. Для состава, содержавшего цезий, температура зажигания составляла 330, а с калием – 340°C. На образцах без катализатора температура зажигания составила 410°C. Оптимальным составом катализатора был $Cs_{0,3}La_{0,7}VO_{4\pm y}$, его и использовали для дальнейших экспериментов. Более высокое содержание цезия дополнительного эффекта повышения каталитической активности обычно не давало и приводило к повышению расхода реактивов, содержащих цезий. Гетерогенный катализатор валового состава $Ag_{0,25}La_{0,75}MnO_{3\pm y}$ (T_{ig} 360°C), проявляющий высокую активность при окислении монооксида углерода CO и органических соединений, также уступал в данном случае $Cs_{0,3}La_{0,7}VO_{4\pm y}$.

Таблица 6.5

Температура зажигания реакций окисления углерода

№	Образец	Содержание промотора m, мас. %	Температура зажигания T_{ig} , °C	
			Воздух	Оксид азота
1	Углерод	0	410	>500
2	Углерод + катализатор	0	300-310	380
3	Углерод + катализатор + промотор	1	350	480
4	Углерод + катализатор + промотор	5	290	440
5	Углерод + катализатор + промотор	10	270	360

Изотермические эксперименты для изучения кинетики окисления углерода проводили в практически значимом интервале температур эксплуатации катализаторов: 300-400°C. В качестве промотора для $\text{Cs}_{0.3}\text{La}_{0.7}\text{VO}_{4\pm y}$, как сказано выше, применяли сульфат цезия. Степень превращения определяли при выдержках, начиная с 5 минут, до 1-1.5 часов. При относительно малых длительностях эксперимента заметно влияние времени нагрева образцов, а также наличие индукционного периода реакции, связанного с сорбцией кислорода на поверхности угля. В ходе исследований подтверждено, что добавки сульфата цезия к катализатору существенно повышают скорость окисления углерода кислородом и снижают температуру зажигания реакции (табл. 6.5, рис. 6.3). При окислении углерода в кинетическом режиме на внешних поверхностях зерен зависимости степени превращения (α) от времени (τ) при изотермических выдержках должны описываться уравнением “сжимающейся сферы”:

$$[1-(1-\alpha)^{1/3}] = K\tau \quad (1).$$

Экспериментальные данные в пределах погрешности измерений могут быть в целом описаны уравнением (1), что подтверждается обработкой данных в координатах приведенного времени. Однако в некоторых случаях наблюдаются отклонения от этой зависимости при относительно высоких степенях превращения. Степень превращения оказалась несколько ниже расчетной. Это может быть обусловлено наличием на завершающей стадии остатков наиболее крупных или трудноокисляемых частиц, поскольку использованные угольные порошки не были строго монодисперсными и однородными: для их получения используется сырье естественного происхождения. Кроме того, определенный вклад могут вносить частицы угля, имеющие форму, отклоняющуюся от сферической. Такие частицы сходны с устойчивыми цепочками в саже. Для подобных образований зависимость степени превращения от времени описывается уравнением “сжимающегося цилиндра”, что также приводит к некоторому снижению скорости общего окислительного процесса:

$$[1-(1-\alpha)^{1/2}] = K\tau \quad (2).$$

Для практической реализации окисления углеродистых частиц в газовых потоках целесообразен их контакт на достаточно высокой скорости с твердыми поверхностями, например специальным отражателем для разрушения ансамблей частиц. Для описания наблюдаемого процесса горения угля оказалось пригодным также уравнение реакции первого порядка по углероду:

$$\ln(1/1-\alpha)=K\tau \quad (3).$$

Расчет констант скорости реакции горения по уравнениям (1) и (3) дал близкие результаты.

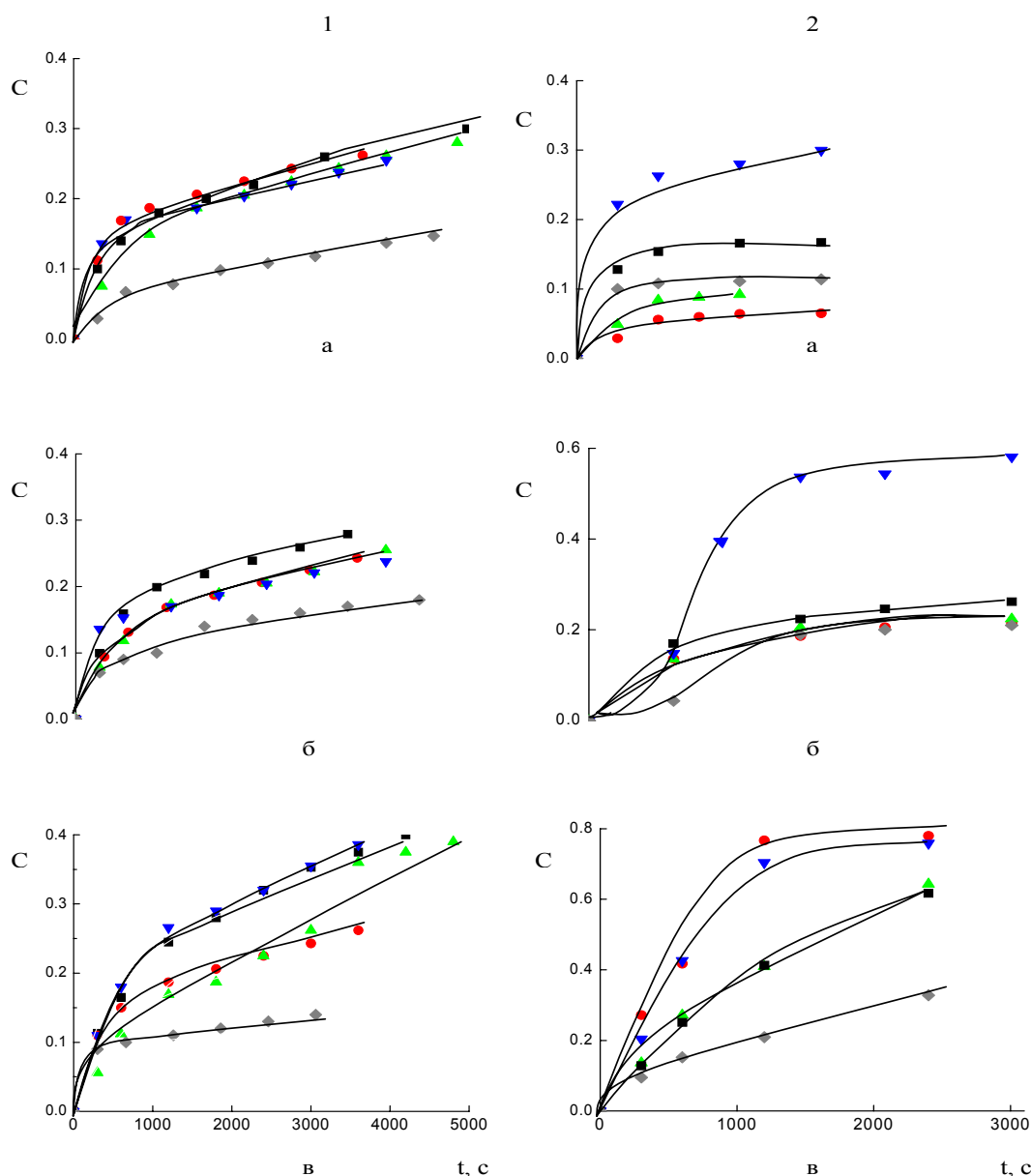


Рисунок 6.3 Примеры полученных зависимостей степени удаления углерода (С) от продолжительности протекания процесса (t, с) при окислении оксидом азота (1) кислородом воздуха (2): а – 300 °С, б – 350 °С, в – 400 °С. Для всех графиков обозначения: ромбики - углерод без катализатора; квадратики – углерод с катализатором без промотора; кружки – углерод с катализатором, содержащим 1 мас. % промотора; треугольники вершиной вверх – то же с содержанием промотора 5 мас. %; треугольники вершиной вниз – то же с содержанием промотора 10 мас. %.

В присутствии катализаторов на основе ванадата лантана-цезия общая константа скорости окисления углерода (К) была выше (табл. 6.6), чем в их отсутствие. Эффективные энергии активации окисления угля с катализаторами для образцов 2-4 и 5 укладываются в рамки данных, полученных другими авторами [36]. Следовательно, можно считать, что режим окисления близок к режиму горения отдельных частиц в газовой

среде. Так или иначе, соответствуют этой модели и предэкспоненциальные множители.

Обращает на себя внимание, что при введении 1 мас. % сульфата цезия свойства катализатора резко изменяются: E и T_{ig} увеличиваются (табл. 6.5, 6.6, рис. 6.4, 6.5). При этом сильно возрастает и предэкспоненциальный множитель, за счет чего скорость окисления углерода в целом возрастает. Наблюдаемое явление может быть связано с изменениями природы имеющихся в катализаторе фаз и степени контактирования на границе катализатора с частицами углерода. С увеличением содержания в катализаторе сульфата цезия энергия активации горения снижается, также как и температура зажигания. При наличии 10 мас. % сульфата цезия (табл. 6.2) E имеет значение, характерное для процессов горения слоя.

Таблица 6.6

Кинетические параметры реакции каталитического окисления углерода кислородом [45]

№	Состав образцов	Содержание промотора m , мас. %	Эффективная энергия активации E , кДж/моль	Предэкспоненциальный множитель ($\lg K_0$ [1/с])			
				Эксперимент	1*	2*	3*
1	Углерод	0	55	0.52	1.80	1.69	3.10
2	Углерод + катализатор	0	70	1.93	2.42	2.05	3.40

3	Углерод + катализатор + промотор	1	88	3.64	3.18	2.48	3.76
4	Углерод + катализатор + промотор	5	80	3.30	2.84	2.29	3.60
5	Углерод + катализатор + промотор	10	25	-1.40	0.54	0.99	2.50
6	Углерод + $\text{Ag}_{0.25}\text{La}_{0.75}\text{MnO}_{3\pm y}$	0	88	3.53	3.18	2.48	3.76

*Рассчитано по уравнениям [40]:

1 - Вулиса Л.А. $\lg K_0 = 1.75 \cdot 10^{-4} E - 0.5$;

2 - Кнорре Г.Ф., Палеева И.И., Арефьева К.М. $\lg K_0 = 0.991 \cdot 10^{-4} E + 0.398$;

3 - Шестакова С.М. $\lg K_0 = 0.838 \cdot 10^{-4} E + 2$ [46].

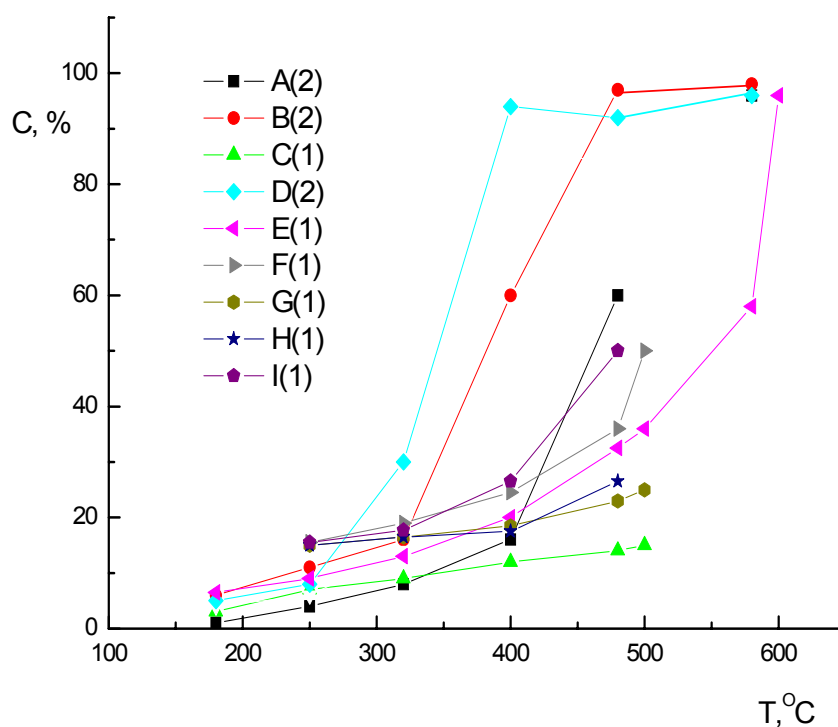


Рис. 6.4. Температурные зависимости (T °C) степени удаления углерода (C, %) с двадцатиминутной экспозицией при окислении оксидом азота (1) и кислородом воздуха (2): A(2) [9] и C(1) – углерод без катализатора; F(1) – углерод с катализатором без промотора; G(1) – углерод с катализатором, содержащим 1 мас. % промотора; H(1) – то же с содержанием промотора 5 мас. %; D(2) и I(1) – то же с содержанием промотора 10 мас. %; B(2) и E(1) – углерод с промотором.

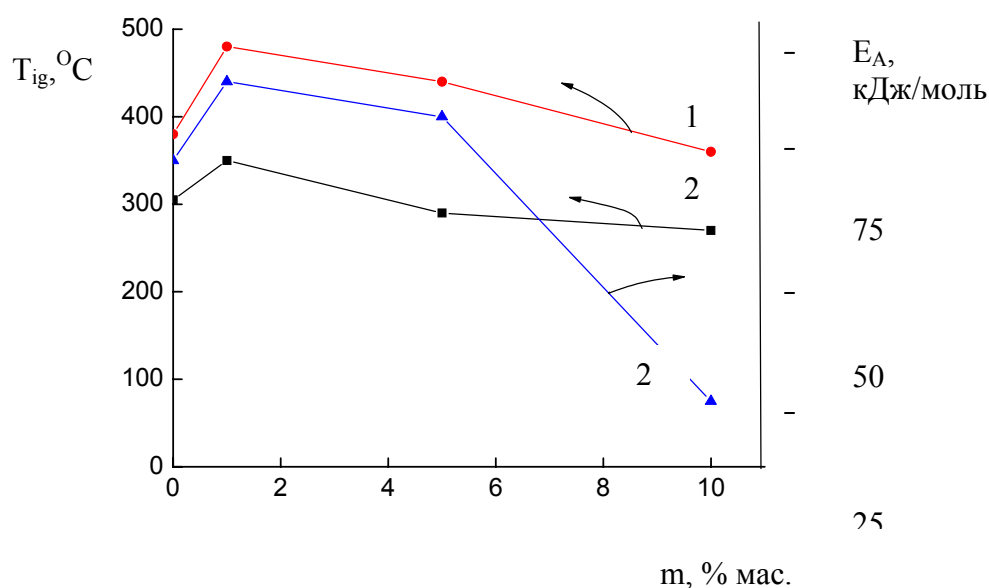


Рис. 6.5. Зависимость условной температуры зажигания T_{ig} ($^{\circ}\text{C}$) и эффективной энергии активации E от количества введенного промотора m (% мас.) при окислении углерода оксидом азота (1) и кислородом воздуха (2).

Для некаталитического окисления углерода полученная энергия активации имеет промежуточное значение между горением частиц и окислением углерода в слое. Значения K_0 (табл. 6.6) процесса окисления в данном случае не соответствуют величинам, рассчитанным по уравнениям горения частиц. Поскольку скорость некаталитического окисления углерода в целом ниже, то существенное влияние на параметры горения оказывают реакции на внутренней поверхности частиц, связанные с необходимостью внутренней диффузии кислорода и обратного транспорта продуктов окисления в соответствии с уравнением, полученным Хитриным Л.Н.:

$$K_s^c = \beta \frac{C_0}{\frac{1}{K_1} + \frac{R}{D}}, \quad (4)$$

где C_0 – концентрация кислорода в окружающей среде; D – коэффициент диффузии; K_1 – суммарная константа скорости реакции; R – радиус частицы. Здесь также необходимо учитывать фактор β , стехиометрический коэффициент (соотношение массы прореагировавшего углерода к массе

израсходованного кислорода), определяемый соотношением выхода CO и CO₂ при окислении углерода:

$$\beta = \frac{12}{32}(1 - \xi), \quad (5)$$

где $\xi=1$ при выходе CO; $\xi=0$ при выходе CO₂ и $\xi=0.33$ при соотношении CO/CO₂=1; 12 и 32 – молекулярные массы углерода и кислорода.

Значение β в присутствии катализаторов вероятно существенно выше. Катализаторы в принципе могут оказывать воздействие как на реакцию углерода с кислородом воздуха (6), так и на окисление образующегося при этом CO (7):



Понятно, что обе эти реакции являются достаточно сложными. В зависимости от воздействия катализатора на процессы (6), (7) может изменяться и общий механизм окисления. В отсутствие промотора или при его малом количестве, в силу ограниченной поверхности соприкосновения углерода (учитывая размер частиц) и катализатора, можно сделать предположение о более сильном влиянии на окисление CO (7). Это увеличивает значение фактора β . Реакция (7) в присутствии катализатора локализуется, вероятно, на поверхности сложного оксида. При этом эффективная энергия активации сравнима со значениями E процесса окисления CO на сложнооксидных катализаторах, которая составляет от 64 до 132 кДж/моль, что подтверждает сделанное предположение. Оценка удельной скорости окисления на поверхности катализатора CO, возникающего при сгорании углерода, дает величины близкие к скорости собственно каталитического окисления CO, полученные в работе. Для процесса окисления углерода в присутствии катализаторов в температурном интервале 300-400^oC количество сгорающего CO находится в пределах $1.3 \div 6.1 \cdot 10^{17}$ молек/м²·с. При 240 ^oC на сложнооксидных катализаторах сгорает $2.12 \cdot 10^{17} \div 3.44 \cdot 10^{18}$ молек/м²·с CO. Элементарным актом, определяющим

скорость суммарного процесса, может выступать взаимодействие на поверхности сложного оксида между адсорбированным СО и диссоциативно адсорбированным кислородом. В ходе реакции образуются промежуточные частицы карбонатного типа, распад которых облегчается при переносе электрона с катиона d-металла сложного оксида на молекулу кислорода. Таким образом, в ходе реакции происходит локальное восстановление поверхности катализатора, в состав которого входят ионы с переменной степенью окисления. Ванадий может изменять степень окисления: $V^{5+} \leftrightarrow V^{4+}$.

Кроме того, у сложного оксида $Cs_xLa_{1-x}VO_{4\pm y}$ возможно существование собственно кислородной нестехиометрии, поэтому при повышении температуры в реакциях может частично участвовать кислород, входящий в структуру ванадата. На полученных ранее гравиметрических кривых видно, что при эксплуатационных температурах в присутствии остатков углерода происходит обратимое изменение массы сложнооксидных образцов. После локального восстановления поверхность катализатора вновь окисляется кислородом, и протекает следующий цикл окисления СО. Присутствие в катализаторе ионов V^{4+} , входящих в каталитический кластер (координационное окружение ионов цезия), может приводить, по-видимому, к облегчению диссоциации неустойчивого карбонатного комплекса, образуемого ионами щелочного металла. Это приводит к повышению каталитической активности. Однако, описанный фактор воздействия на окислительный процесс вряд ли единственный, т.к. катализаторы на основе манганитов (табл. 6.6) и купратов несколько уступают по активности ванадатным в реакции окисления углерода. У этих сложных оксидов по сравнению с соединениями ванадия существенно меньше энергия связи кислорода, обычно определяющая каталитическую активность при окислении СО. Следовательно, определяющее воздействие промотированный ванадатный катализатор оказывает на окисление углерода до СО.

Для установления нестехиометрии допированных цезием ванадатов лантана использовали метод потенциометрического титрования. Навеску

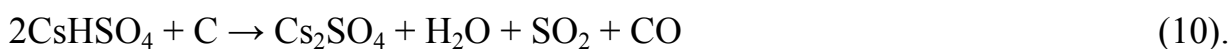
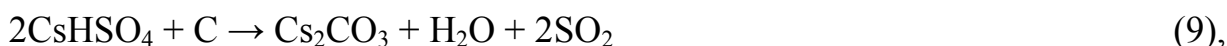
исследуемого образца растворяли в избытке соли Мора в присутствии серной кислоты. После чего проводили безиндикаторное потенциометрическое титрование избытка Fe^{+2} стандартным раствором 0,1н $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод, платиновый – в качестве индикаторного электрода. Методика была аттестована на пробах ванадата аммония NH_4VO_3 . При растворении образца NH_4VO_3 происходит восстановление V^{5+} до V^{4+} двухвалентным железом, также восстанавливаются ионы $\text{Cs}_{0,3}\text{La}_{0,7}\text{VO}_{4\pm y}$, входящие в состав изучаемых образцов. Показано, например, для образца состава $\text{Cs}_{0,3}\text{La}_{0,7}\text{VO}_{4\pm y}$ после его прокаливании на воздухе при 800°C и охлаждения с печью, что содержание V^{5+} составляет 0,716 формульной единицы, и формула сложного оксида может быть записана как $\text{Cs}_{0,3}\text{La}_{0,7}\text{V}_{0,284}^{4+}\text{V}_{0,716}^{5+}\text{O}_{3,558}$. Таким образом, дефицит кислорода по сравнению с расчетным стехиметрическим составом, содержащим только пентавалентный ванадий, составляет $\delta=0,142$.

Выше мы показали, что должно иметь место непосредственное воздействие катализатора на первичную реакцию окисления (6) в зоне контакта с углеродом, что может особенно сильно проявляться в присутствии значительного количества промотора. Это подтверждается зависимостью каталитической активности сложных оксидов в данной реакции от атомной массы допирующего катиона, аналогичной зависимости для процессов газификации угля. В местах контакта катализатора и углерода возможно образование ионом щелочного металла поверхностных солевых комплексов карбонатного типа. Помимо этого при увеличении количества промотора снижается температура плавления каталитической композиции, она приобретает способность обволакивать частицы углерода, увеличивая степень соприкосновения. В таком случае понятно сильное снижение эффективной E для образца 5 (табл. 6.6) с переходом в диффузионный режим, когда общая скорость окисления углерода лимитируется подводом окислителя из воздуха к зоне реакции или отводом газообразных продуктов. Здесь, как и для образца 1, наблюдается несоответствие полученных

экспериментально K_0 данным, рассчитанным по уравнениям горения частиц. Как показано в специальных экспериментах (рис. 6.6), сам промотор также оказывает воздействие на окисление углерода. Технический сульфат цезия имеет кислую реакцию и содержит примеси CsHSO_4 . Можно предположить инициирование реакции окисления за счет взаимодействия с указанной примесью в промоторе, например:



или



Такие реакции дают начало горению углерода, при этом их протекание завершается после расходования кислой части промотора, а значительных количеств диоксида серы не выделяется. Термодинамическая оценка реакций указанного типа с участием соединений щелочных металлов показала, что они осуществимы при невысоких температурах. Наиболее выгодно протекание реакции (8), наименее выгодна реакция (10). В некоторых образцах промотора содержались примеси нитрата цезия, имеющего температуру плавления 417°C . CsNO_3 также может выступать в качестве окислителя углерода, особенно в расплаве. Однако после получения промотора, не имеющего вышеназванных примесей, характер его воздействия на реакцию окисления углерода не изменился. Следует предположить в таком случае каталитический характер воздействия со стороны промотора, определяющийся тем, что сульфат цезия является солью щелочного металла. Соединения щелочных металлов проявляют, как отмечалось выше, каталитическую активность в гетерогенных реакциях углерода. Можно предположить, что ванадат лантана-цезия и сульфат цезия при его значительных содержаниях являются сокатализаторами.

При рассмотрении каталитического окисления углерода на сложнооксидных катализаторах в системе La-Cs-V-O , допированных

сульфатом цезия, мы отмечали, что на механизм и кинетику процессов влияет агрегатное состояние катализатора. Анализ имеющихся в литературе данных показывает следующее. Между ванадатом лантана LaVO_4 (температура плавления порядка $1500\text{ }^\circ\text{C}$) и ванадатом цезия CsVO_3 (температура плавления $643\text{ }^\circ\text{C}$) образуются твердые растворы. Можно полагать, что диаграмма $\text{LaVO}_4 - \text{CsVO}_3$ имеет вид, приведенный на рис. 6.12, где обозначены экспериментальные точки, полученные при помощи визуального политермического анализа (скорость нагрева 10 град/мин). В системе $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$ до $1400\text{ }^\circ\text{C}$ другие соединения кроме LaVO_4 не образуются. Логично предположить помимо области твердых растворов существование и достаточно легкоплавкой эвтектики, состав которой смещен к ванадату цезия. Между ванадатами La и Cs при температуре $620 \pm 20^\circ\text{C}$ фиксируется появление частичного расплава (рис. 6.6). Введение сульфата цезия также приводит к снижению температуры начала плавления: до $930 \pm 5^\circ\text{C}$ для смесей LaVO_4 с промотором (рис. 6.7). Для составов, допированных цезием, эта температура еще ниже. Температура плавления самого сульфата цезия составляет 1010°C . В системе $\text{LaVO}_4 - \text{CsVO}_3 - \text{Cs}_2\text{SO}_4$ прогнозируется существование тройной эвтектики. Наличие в катализаторе фазовых примесей, таких как V_2O_5 (эта фаза наряду с CsVO_3 может равновесно сосуществовать с ванадатами лантана) способно еще более снизить положение линии солидуса, обеспечив частичное расплавление. Существует эвтектическая точка между оксидом ванадия и ванадатом цезия с температурой $380\text{ }^\circ\text{C}$. Отметим также возможность существования сложных оксосульфованадатов щелочных металлов, к которым относится цезий. Таким образом, температуры частичных эвтектических расплавов лежат в рабочем диапазоне катализаторов, используемых для практических целей. Наличие локальных расплавов способно в ряде случаев благоприятно влиять на процессы каталитического окисления углеродистых веществ.

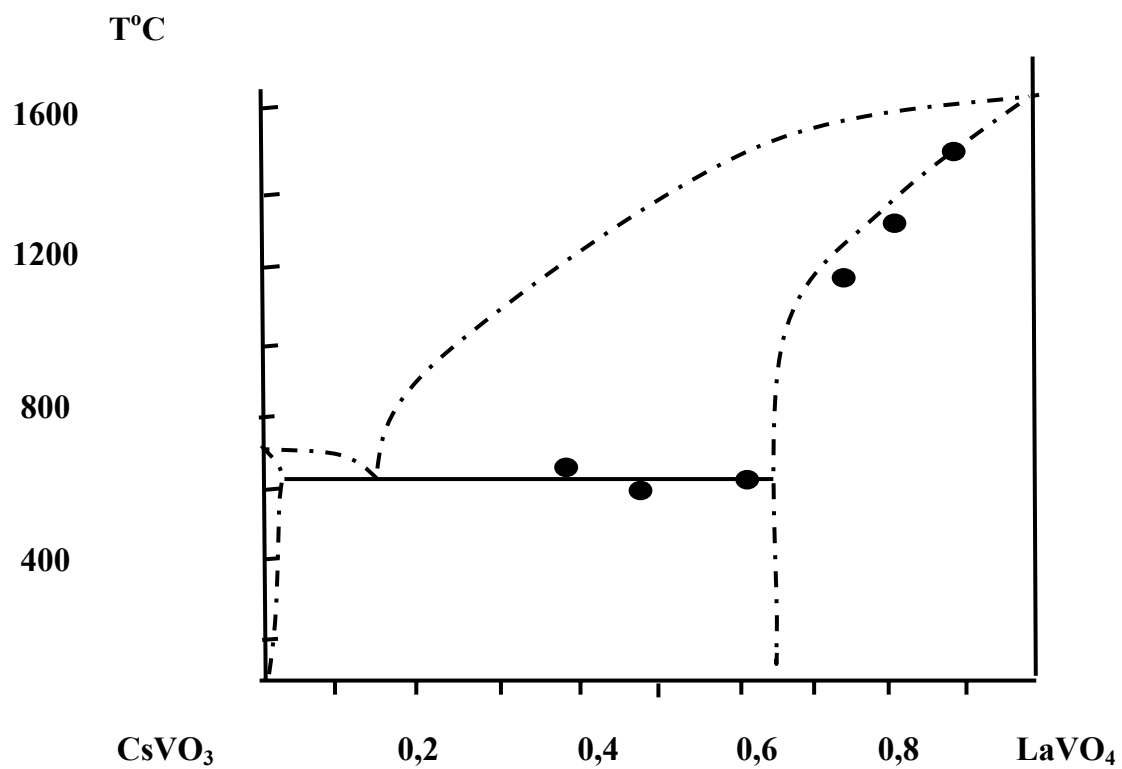


Рис. 6.6. Фрагмент фазовой диаграммы системы $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Cs}_2\text{O} - \text{V}_2\text{O}_5$ (сечение $\text{LaVO}_4 - \text{CsVO}_3$).

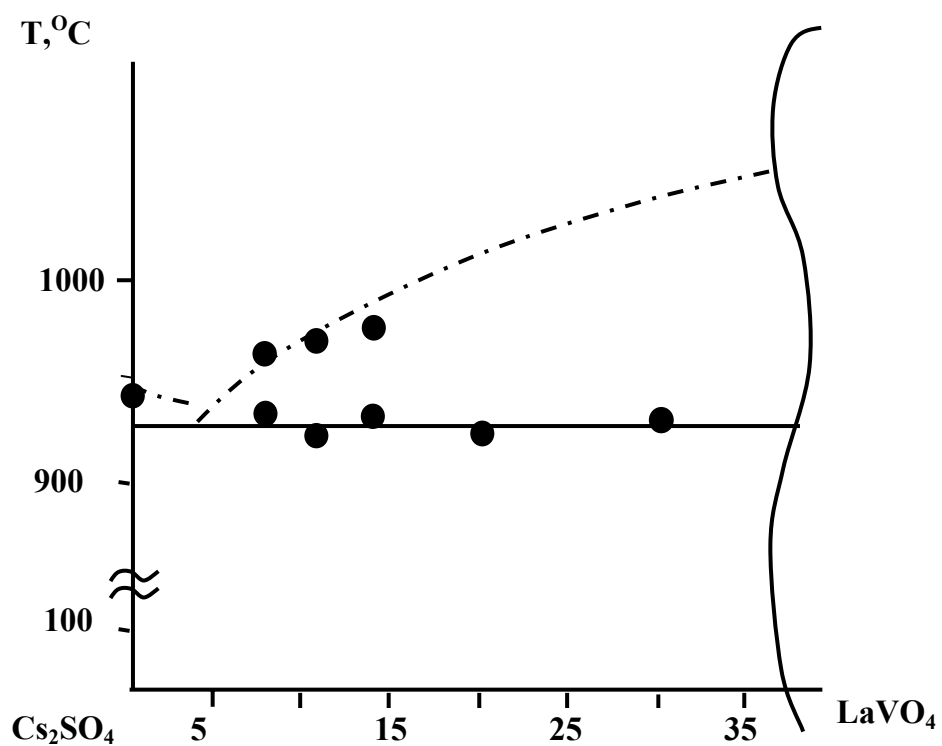


Рис. 6.7. Фрагмент фазовой диаграммы системы $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Cs}_2\text{O} - \text{V}_2\text{O}_5$ (сечение $\text{LaVO}_4 - \text{Cs}_2\text{SO}_4$).

6.3. Воздействие сложнооксидных катализаторов на реакции восстановления оксидов азота углеродом

Реакции окисления углерода оксидом азота NO (11), (12) также ускоряются в присутствии катализатора. При относительно невысоких температурах (рис. 6.3, 6.4) скорость окисления оксидами азота и кислородом воздуха соизмеримы или скорость первого процесса несколько выше. При повышении температуры окисление оксидами азота протекает медленнее по сравнению с кислородом. Полное окисление углерода включает две основные стадии:



Имеются сведения о том, что окислительная способность оксидов азота NO и N₂O по отношению к CO меньше по сравнению с кислородом. Это объясняется, в частности, сильным различием сорбционных свойств оксидов азота и кислорода на поверхности сложнооксидных катализаторов. При этом следует полагать, что стадией, лимитирующей общий процесс окисления углерода оксидом азота NO, может быть реакция (12), которая локализована на поверхности сложного оксида. Важным моментом для проверки предположения является исследование влияния промотора на процесс взаимодействия углерода с оксидом азота. Как показали эксперименты (рис. 6.3, 6.4), добавки сульфата цезия в реакциях с NO играют значительно меньшую положительную роль по сравнению с воздействием промотора Cs₂SO₄ на реакции окисления углерода кислородом. Это происходит, вероятно, из-за изменения сорбционной способности по отношению к реагентам поверхности катализатора в присутствии сульфата цезия. Для оценки условных температур зажигания также проводили эксперименты с выдержками смесей катализатор-углерод при заданных температурах в течение 20 минут (табл. 6.7, рис. 6.7.,6.8). Как и в случае окисления углерода

кислородом, введение 1 мас. % Cs_2SO_4 существенно изменяет свойства катализатора.

В исследованном температурном интервале оценка эффективной энергии активации окисления углерода оксидом азота NO оказалось более затруднительной, чем для окисления кислородом воздуха, т.к. энергия активации зависит от температуры. Это свидетельствует о существенном изменении механизма реакции с температурой. Для углерода известно изменение механизма образования поверхностного окисла в интервале 300–550 °С. Обработка экспериментальных данных по уравнениям 1-3 удовлетворительных результатов не дала. С использованием программы Table Curve 2D v2.0 AISN Software Inc. было установлено, что экспериментальные данные лучше описывались степенными уравнениями. Указанная программа дала возможность определить показатель степени “b” в уравнении типа $K\tau = a\alpha^b$ (табл. 6.7). Наиболее сильное изменение механизма реакции заметно для некаталитического окисления и для катализаторов, содержащих 5 и 10 мас. % сульфата цезия.

Тенденция изменения показателя степени b для разных образцов противоположная. Для 1 образца с ростом температуры E увеличивается, а для 4 и 5 - уменьшается. Наблюдаемые факты в целом могут указывать на механизм окисления, где непосредственное химическое взаимодействие не является определяющим. Известно, что при относительно низких температурах, окисление углерода оксидом азота NO может тормозиться образованием N_2O , скорость каталитического разложения которого невысока.

В исследованном температурном диапазоне образование N_2O вряд ли возможно. Об этом же говорит оценка эффективных значений E для образцов с наименьшей зависимостью показателя b от температуры. Они существенно ниже, чем для реакции окисления углерода кислородом и N_2O (146 кДж/моль), и составляют порядка 6-20 кДж/моль, что характерно для сорбционных или диффузионных процессов. Снижение энергии активации для реакции окисления углерода оксидом азота NO по сравнению с воздухом,

может быть связано с сильным различием в теплотах сорбции O_2 и NO на поверхности катализатора. Реакция окисления углерода оксидом азота, кроме того, термодинамически более выгодна, чем окисление кислородом: энтальпия образования оксидов азота положительна. Низкая эффективная энергия активации окисления углерода оксидом азота обуславливает тот факт, что окисление может происходить при более низких температурах, чем реакция на воздухе. Это видно на рис.6.7. Однако при этом вероятна реализация только стадии (11). Окисление же монооксида углерода оксидом азота NO (12) протекает на поверхности катализатора. Скорость реакции (12) даже в присутствии катализаторов много ниже, чем реакции окисления CO кислородом (7).

Табл. 6.7. Показатель b в кинетическом уравнении $K\tau = a\alpha^b$ для окисления углерода оксидом азота

№	Образец	Количество промотора m , мас. %	Значение b при различных температурах, $^{\circ}C$		
			300	350	400
1	Углерод	0	0.50	0.36	0.20
2	Углерод + катализатор	0	0.37	0.36	0.45
3	Углерод + катализатор + промотор	1	0.34	0.39	0.33
4	Углерод + катализатор + промотор	5	0.43	0.41	0.69

Таким образом, изучены кинетические закономерности реакций окисления углерода оксидом азота NO и кислородом воздуха. Показано, что в исследованном температурном интервале эффективным катализатором является ванадат лантана-цезия $Cs_xLa_{1-x}VO_{4\pm y}$. Его активность в реакции с

кислородом повышается при наличии промотирующих добавок сульфата цезия Cs_2SO_4 , воздействие которого на реакцию с оксидом азота существенно меньше. Реакции окисления углерода в интервале температур эксплуатации катализаторов протекают по различным механизмам, изменение которых связано, например, с таким фактором как с количественное содержание промотора.

На практике реализацию процессов каталитического восстановления оксидов азота с участием частиц сажи наблюдали при проведении испытаний на дизельном двигателе. При работе в неблагоприятных режимах происходило временное накопление сажи на катализаторе. В этих условиях количество CO в выхлопе повышалось (эффективность нейтрализации снижалась до 60-80%), одновременно падала концентрация оксидов азота. Степень очистки выхлопов от оксидов азота возрастала на 30–40 %.

6.3. Особенности каталитического окисления сажи

Помимо экспериментов по окислению “тощего” углерода были проведены сравнительные эксперименты по определению кинетических закономерностей окисления реальной “жирной” сажи, образующейся при обкатке на стенде вертолетных турбин типа ТВ2-117ЭУ (рис. 6.8, 6.9). Был использован катализатор $\text{La}_{0,7}\text{Cs}_{0,3}\text{VO}_4$, промотированный 10% масс. Cs_2SO_4 .

Реальная “жирная” сажа отличается наличием примесей несгоревших углеводородов, остатков от присадок к топливу, неорганических продуктов износа конструкционных материалов, контактирующих с топливом, воздушным потоком и выхлопными газами. Помимо этого в газотурбинных двигателях не исключен захват пылевидных частиц из внешней среды.

Синтез катализатора проводили методом пиролиза полимерно-солевых композиций. В качестве полимерного компонента для синтеза использовали поливинилпирролидон K29-32 с молекулярной массой 58000 (Acros organics).

В экспериментах был использован катализатор $\text{La}_{0,7}\text{Cs}_{0,3}\text{VO}_4$, промотированный 10% масс. Cs_2SO_4 . Кинетические параметры окисления сажи определяли гравиметрическим методом в открытом реакторе на воздухе в изотермическом режиме, отжигая смесь порошкового катализатора с сажей в соотношении 4:1 по массе. Далее осуществляли формально-кинетический анализ полученных данных по модельным уравнениям.

Результаты экспериментов по изучению окисления сажи приведены на рис. 6.8. Здесь же для сравнения даны кинетические кривые окисления углерода. Видно, что процесс окисления для сажи протекает быстрее, чем для углерода при каждой из выбранных температур. Скорость окисления сажи в присутствии катализатора существенно выше, чем без него (рис. 6.9). Такие выводы не являются неожиданными, хотя удельная поверхность использованного для экспериментов сухого углерода (порядка $440 \text{ м}^2/\text{г}$) была существенно выше, чем у сажи. Судя по имеющимся сведениям изучения аналогичных образцов, ее удельная поверхность находится в пределах $75 \text{ м}^2/\text{г}$. Это связано с тем, что окисление углеродистых частиц, как отмечено выше в данных условиях осуществляется преимущественно с поверхности. Окислению сажи способствует наличие углеводородных примесей, которые начинают гореть при более низкой температуре. Окисление углеводородов с несколькими углеродными атомами облегчается за счет образования первичных радикальных частиц. В результате их дальнейшего окисления создаются локальные экзотермические зоны, затем в процесс горения вовлекается углеродистая часть сажи. Именно это мы и наблюдаем в наших

экспериментах, в том числе в присутствии ванадатного промотированного катализатора, который, по-видимому, способствует также ускорению окисления углеводородов по аналогии с процессом окисления СО. Однако, представляет несомненный интерес кинетический анализ процессов каталитического окисления реальных образцов сажи.

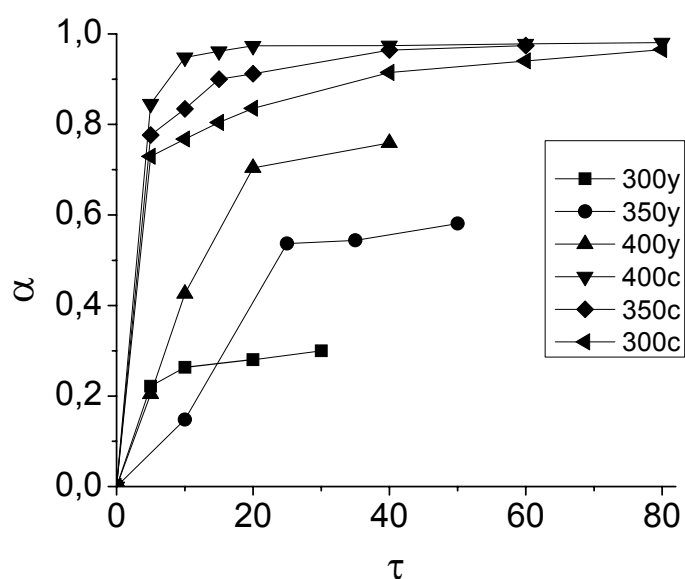
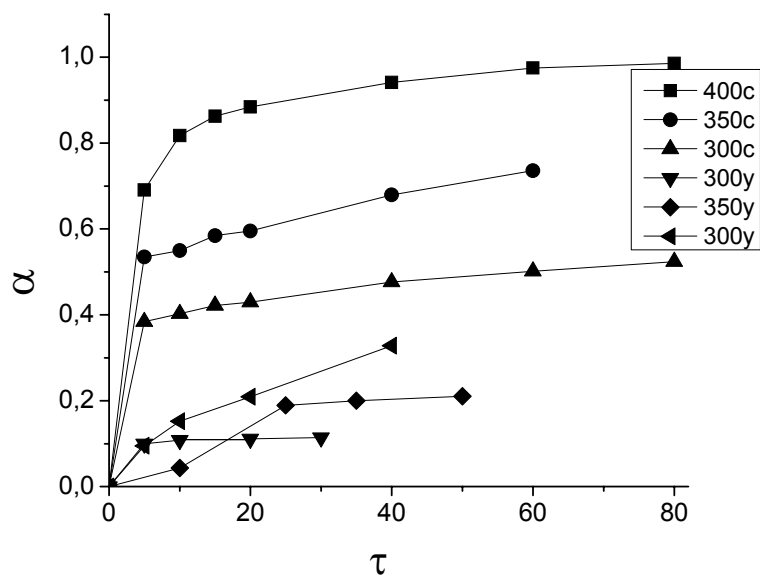
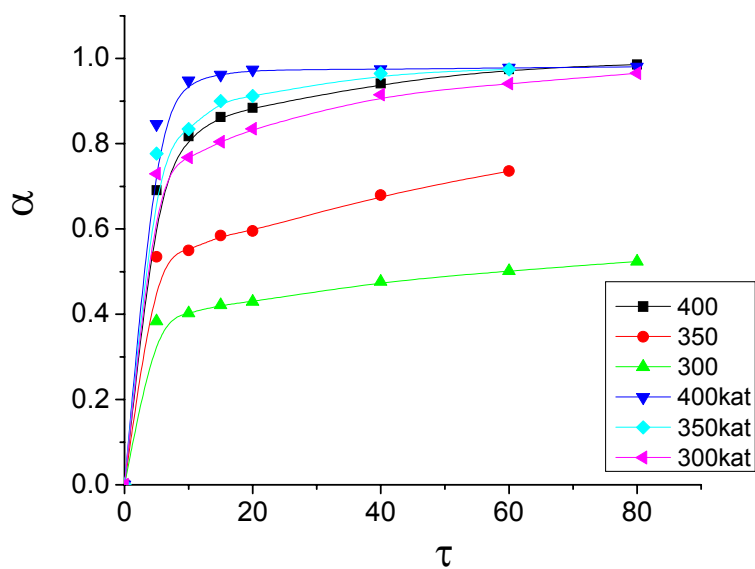


Рис. 6.8.. Сравнение кинетических кривых процессов каталитического окисления сажи (с) и углерода (у) при различных температурах: α — степень превращения, τ — время в минутах. Температура обозначена в градусах Цельсия.



а



б

Рис. 6.9. Сравнение процессов каталитического (kat) и некаталитического окисления углерода (а) и сажи (б): α – степень превращения, τ – время в минутах.

Был проведен анализ полученных кинетических данных с использованием различных модельных уравнений (табл. 6.7), т.к. известно, что в ряде случаев кинетику окисления твердых продуктов удобно описывать формальными уравнениями процессов твердофазного синтеза с уменьшающимся в ходе взаимодействия размером исходных частиц. Моделирование проводили с использованием координат приведенного времени путем сравнения вида модельных и экспериментальных зависимостей. Процесс окисления сажи на катализаторе при относительно небольших степенях окисления удовлетворительно описывался уравнением сжимающегося цилиндра, которое было использовано и для горения сухого углерода.

Таблица 6.7

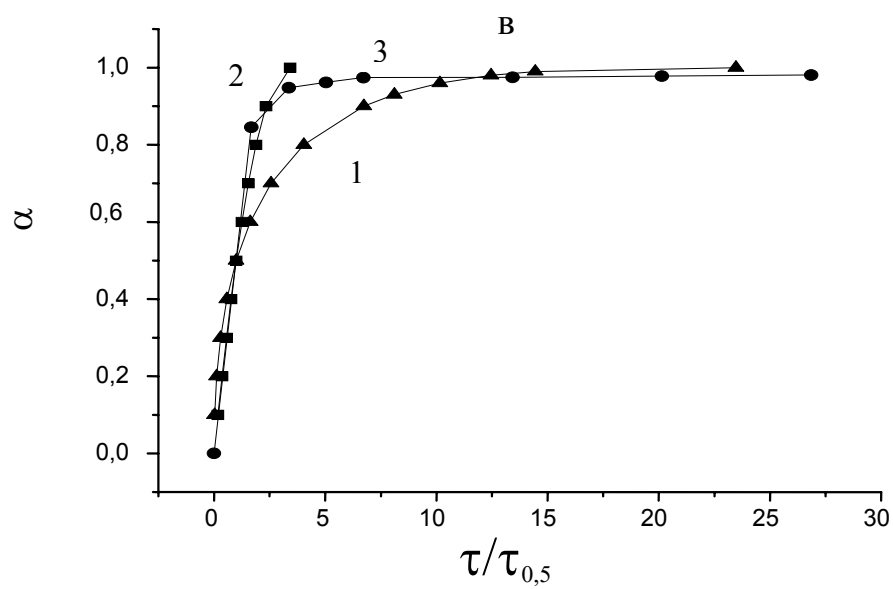
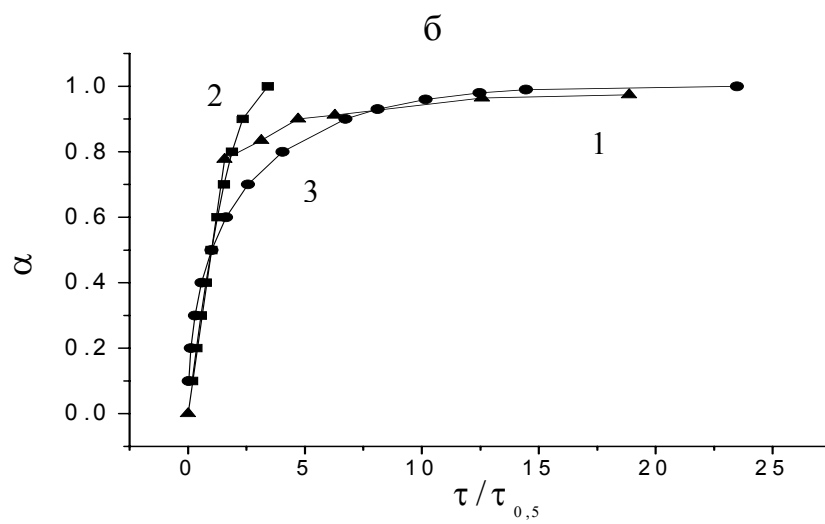
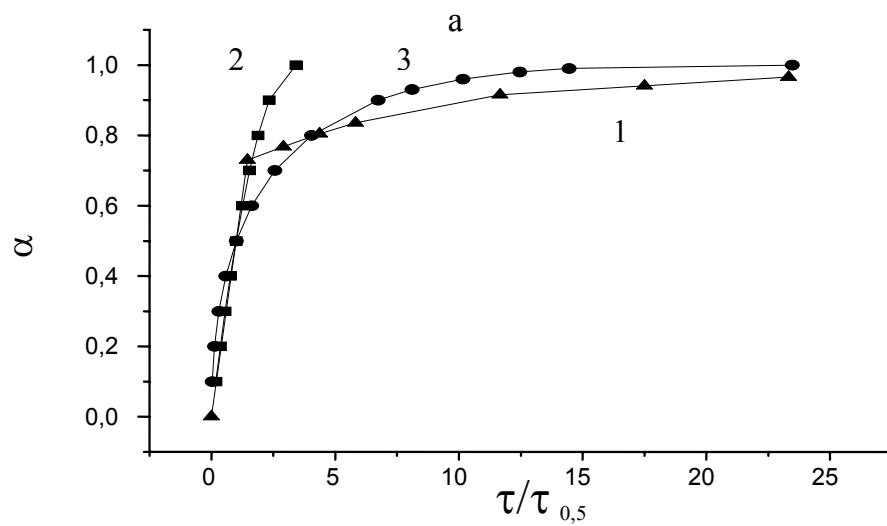
Уравнения, использованные для формально-кинетического анализа процессов окисления сажи

Уравнение	Аналитическое выражение	Условия реализации (лимитирующая стадия)
Яндера	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2 = K\tau$	Диффузия
Анти-Яндера	$[(1+\alpha)^{1/3}-1]^2 = K\tau$	- “ -
Гинстлинга-Броунштейна	$[1-2/3\alpha-(1-\alpha)^{2/3}] = K\tau$	- “ -
Анти-Гинстлинга-Броунштейна	$[1+2/3\alpha-(1-\alpha)^{2/3}] = K\tau$	- “ -
Сжимающейся сферы	$[1-(1-\alpha)^{1/3}] = K\tau$	Химическое взаимодействие
Сжимающегося цилиндра	$[1-(1-\alpha)^{1/2}] = K\tau$	- “ -
Ерофеева-Авраами	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3} = K\tau^*$	Зародышеобразование
- “ -	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2} = K\tau^{**}$	- “ -

В уравнениях обозначено: α – степень превращения; τ – время; K – соответствующая константа скорости.

* - сферическая модель, ** - цилиндрическая модель зародышей.

В результате формально-кинетического анализа установлено, что на начальной стадии процесс каталитического окисления сажи неплохо описывается уравнением «сжимающегося цилиндра» и лимитируется химическим взаимодействием, а затем переходит в диффузионный режим и удовлетворительно описывается, например, уравнением Яндера (рис 6.10 а, б, в). Это говорит о том, что в процессе окисления на поверхности частицы сажи с выгоранием происходит накопление неорганических примесей, которые и создают диффузионные затруднения. По уравнению Аррениуса из температурных зависимостей константы скорости $\ln K = f(1/T)$ были рассчитаны энергии активации, они составили: 22,2 КДж/моль (начальная стадия) и 8,6 КДж/моль (диффузионный режим). Тот факт, что горение сажи на начальной стадии неплохо описывается уравнением «сжимающегося цилиндра» может быть обусловлен наличием анизометрических агломератов сажевых частиц. Наблюдение за образованием сажи подтверждает это: в газоходе образуются агломераты, вытянутые вдоль газового потока. Слипанию частиц способствует наличие примесей жидких органических веществ. Можно полагать, что эффективным приемом повышения скорости окисления сажи в данном случае может быть реверсирование газового потока.



Рисб.10. Обработка экспериментальных данных (1) для каталитического окисления сажи при 300 (а), 350 (б) и 400°С (в) по модельным кинетическим уравнениям сжимающегося цилиндра (2) и Яндера (3): α – степень превращения, $\tau/\tau_{0,5}$ – приведенное время.

Спектральный анализ неорганических остатков после полного окисления углерода в саже при 850°С показал наличие существенного количества оксидов Fe, Si, Al, а также примеси Na, Mg, Ca, Ni, Mn. В саже также присутствуют, как указано выше, органические примеси (остатки топлива и смазочных материалов). Наличие металлических и оксидных примесей, а также органических веществ существенно облегчает процесс окисления твердых частиц по сравнению с “тощим” углеродом. Неорганические примеси способны, по-видимому, оказывать дополнительное каталитическое воздействие, в противном случае окисление углеродистой части на последних этапах выгорания частиц замедлилось бы еще больше. Источником неорганических примесей могут служить топливо, смазочные материалы (в том числе на основе кремнийорганических соединений), конструкционные материалы в процессе их приработки, захваченные с воздухом пылевидные частицы. Неорганические примеси играют, таким образом, двоякую роль. С одной стороны они способны частично изолировать поверхность частицы от окружающей атмосферы, с другой стороны также являются катализаторами окисления углерода. Дополнительные доказательства такого факта могут быть получены в дальнейшем при осуществлении кинетических исследований горения углерода в присутствии собственно неорганического остатка. Присутствие существенного количества неорганических примесей в саже приводит к

необходимости периодического обслуживания термokatалитических блоков для их регенерации с последующей утилизацией каталитических элементов, отработавших ресурс.

Для оценки корректности использования двух вышеназванных кинетических уравнений при формальном описании процессов окисления сажи проводили процедуру линеаризации функций в соответствующих координатах (например, полулогарифмических), а затем рассчитывали фактор корреляции для двух участков экспериментальных зависимостей (табл. 6.8), которые подчинялись одному из двух уравнений.

Таблица 6.8

Факторы корреляции экспериментальных данных по каталитическому окислению сажи и модельных уравнений

Уравнение	Температура эксперимента, °C		
	300	350	400
Сжимающегося цилиндра*	0,973	0,980	0,996
Яндера**	0,985	0,995	0,928

*- для малых степеней превращения, ** - для больших степеней превращения.

Некаталитическое окисление сажи в принципе также может быть описано при помощи комбинации двух вышеназванных уравнений. Кинетические данные для этого случая приведены на рис. 6.11.

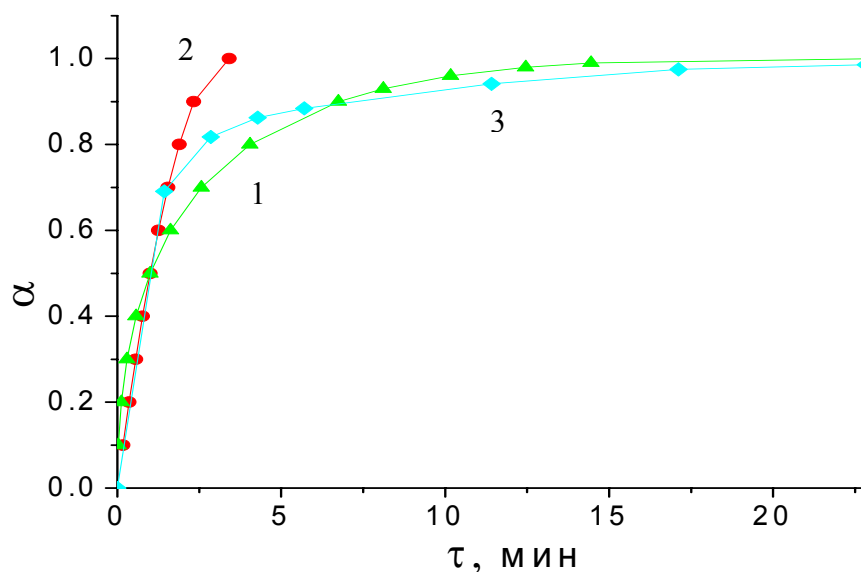


Рис. 6.11. Обработка экспериментальных данных (1) для некаталитического окисления сажи при 400°С по модельным кинетическим уравнениям сжимающегося цилиндра (2) и Яндера (3): α – степень превращения, $\tau/\tau_{0,5}$ – приведенное время.

6.4. Моделирование процессов каталитического окисления частиц углерода

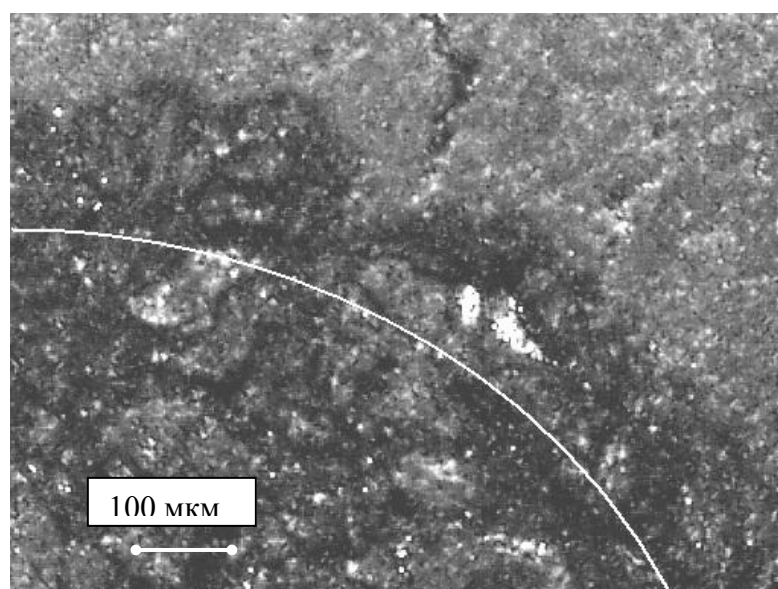
Реакции каталитического окисления углерода являются практически значимыми, в частности, в процессах очистки отходящих газов в промышленности, на транспорте. Один из главных аспектов, обеспечивающих успешную разработку термокatalитических устройств, – знание кинетики и механизма указанных реакций. Важно понимать, например, как в целом протекает процесс окисления на фильтре-катализаторе массы углеродистых частиц. С другой стороны для оптимизации условий окисления необходимо иметь представления о поведении отдельных частиц, теоретическому и экспериментальному моделированию которого и посвящена настоящая работа.

В качестве модельных объектов может быть выбрано два основных варианта, когда форма углеродистых частиц близка к цилиндрической или сферической. В настоящей работе мы рассмотрим процесс окисления кислородом воздуха изолированных частиц с формой близкой к цилиндрической на поверхности катализатора. Это соответствует оптимальному режиму работы устройства, при котором скорость сгорания частиц соизмерима со скоростью их осаждения, т.е. не происходит накопления слоя, покрывающего катализатор и снижающего его эффективность. Реализация подобных условий облегчается при использовании реверсивных потоков газа через термokatалитическое устройство, периодического эксплуатационного цикла. Допустим, что изолированные частицы имеют относительно небольшой размер, тогда поверхность катализатора можно считать плоской. Цилиндрические частицы контактируют с катализатором своим основанием. Будем исходить из представления о том, что процесс окисления частиц небольшого размера протекает главным образом на их поверхности.

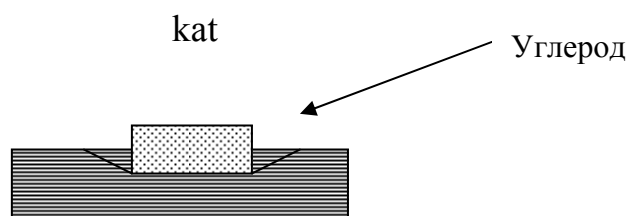
Для экспериментального моделирования поведения углеродистых частиц представилось возможным использовать компактные образцы соответствующей формы из угольно-графитовой массы, применяемой, например, для изготовления электродов марганец-цинковых элементов питания. Был проведен пиролитический синтез сложнооксидных катализаторов состава $\text{Cs}_{0.3}\text{La}_{0.7}\text{VO}_{4\pm y}$ и $\text{La}_{0.75}\text{Ag}_{0.25}\text{MnO}_{3\pm y}$. Катализаторы были приготовлены в виде таблеток и предварительно спечены в течение 6 часов при температуре 650 и 900⁰С соответственно. Таблеточные образцы углерода прижимали к таблеткам катализатора при помощи пружинного устройства и проводили контактные изотермические отжики на воздухе. После отжига контролировали изменение массы образцов. Для того чтобы учесть возможный вклад процесса выделения летучих веществ и некаталитического окисления в убыль массы углерода, параллельно проводили холостые опыты без катализатора. При окислении частиц

важнейшим параметром является изменение их геометрии во времени. Изучение геометрии зоны окисления углерода проводили микроскопическим методом. Достаточно удобно, в частности, фиксировать изменение геометрии образцов, фотографируя их сбоку или в поперечном сечении. В таком случае для моделирования сферической частицы, которое планируется осуществить позже, можно рассматривать изменение сечения круглого стержня, контактирующего с катализатором образующей цилиндрической поверхности.

Рассмотрим модель окисления цилиндрической частицы. Как мы предположили ранее, катализатор оказывает ускоряющее действие на процесс горения как в зоне непосредственного контакта с углеродом, так и на некотором расстоянии от нее. Для проверки этого провели следующий эксперимент. Для контактного отжига взяли таблетку катализатора меньшего диаметра, чем таблетка углерода. Этот случай в принципе моделирует ситуацию, когда частица или углеродистый агломерат достаточно большого размера контактирует с выступом неровности на поверхности катализатора. Такой вариант вполне возможен при использовании сложнооксидных катализаторов, нанесенных на пеноматериалы. Эксперимент показал, что зона окисления углерода действительно распространяется вокруг таблетки катализатора на ощутимое расстояние (рис. 6.12), в данном случае в среднем на 170-180 мкм. Для описания процесса горения частицы необходимо таким образом учитывать с одной стороны уменьшение ее толщины за счет контактного воздействия, с другой стороны – изменение геометрии и размеров за счет дистанционного действия катализатора (см. ниже).



а



б

Рис. 6.12. Окисление образца углерода в контакте с катализатором $\text{Cs}_{0.3}\text{La}_{0.7}\text{VO}_{4\pm y}$ при 550°C в течение 1 часа (а). Линией обозначена граница таблетки катализатора. Профиль таблетки углерода после окисления (б).

При рассмотрении процесса окисления углерода мы исходили из наличия двух основных стадий химического превращения: первоначального образования монооксида углерода CO и его дальнейшего превращения в диоксид CO_2 . Контактное воздействие на процесс окисления углерода в таком случае обусловлено, по-видимому, ускорением образования CO в зоне контакта, что связано, в частности, с возникновением неустойчивых карбонатных комплексов. Дистанционное воздействие можно отнести за счет существования внешней зоны экзотермического окисления CO , которое повышает эффективную температуру вблизи поверхности углерода, что способствует в свою очередь также повышению скорости первой стадии

окисления углерода. На зависимостях убыли массы образцов от времени при повышении температуры экспериментов дистанционное воздействие проявляется в изменении характера кривых, описывающих суммарную скорость процессов окисления (рис. 6.13). При реализации дистанционного воздействия площадь поверхности частицы, подвергаемая окислению, увеличивается во времени за счет появления дополнительной зоны окисления боковой поверхности образца (частицы). При еще более высоких температурах существенное влияние на окисление углеродистых материалов оказывает и некаталитическое окисление, которым мы пока пренебрегли.

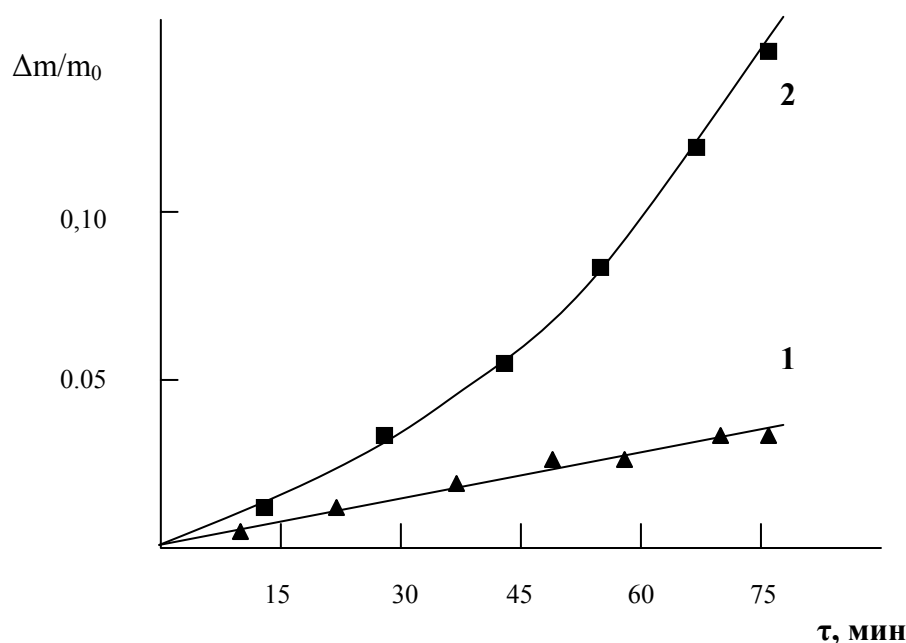


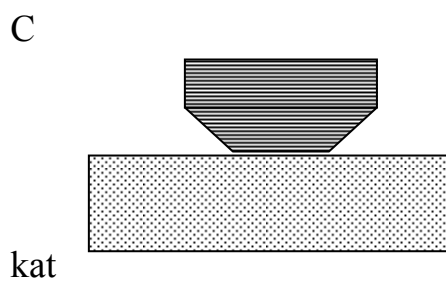
Рис. 6.13. Окисление образцов углерода в контакте с катализатором $\text{Cs}_{0.3}\text{La}_{0.7}\text{VO}_{4\pm y}$ при 380°C (1) и 470°C (2).

Математическая модель процесса может быть в принципе создана в общем виде. Например, в сечении таблетки углерода угол между ее поверхностью, прилегающей к катализатору, и касательной к поверхности, образованной в результате дистанционного воздействия, можно было бы

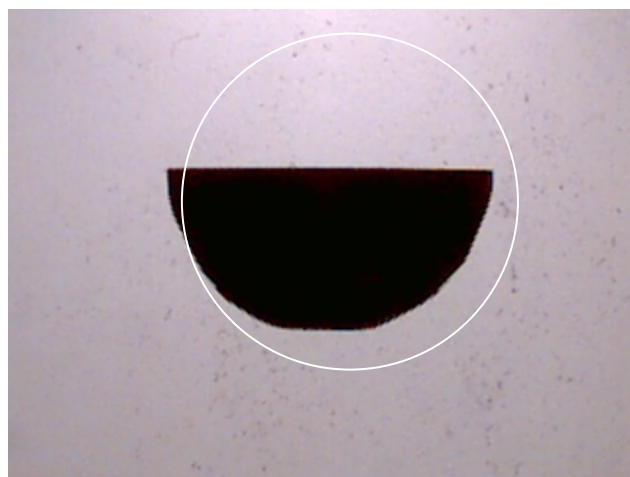
задавать произвольным и меняющимся во времени. Это приводит к усложнению модели. Экспериментальное наблюдение изменения геометрии окисляемого образца позволяет упростить модель и приблизить ее к описанию реально протекающих процессов. В частности, установлено (рис. 5.14), что поверхность дистанционного воздействия с неплохой точностью можно считать образующей круглого усеченного конуса. При этом в сечении таблетки угол между образующей и основанием таблетки остается постоянным и близким к 45° . В такой ситуации разумно допущение о постоянстве скорости продвижения этой образующей вглубь частицы. Естественно, что площадь, доступная для дистанционного воздействия увеличивается во времени вплоть до достижения расширяющейся образующей конуса верхнего основания исходного цилиндра. Еще одним важным моментом является то, что зона дистанционного действия может распространяться на расстояние большее, чем толщина частицы. Но несгоревшая часть способна, по-видимому, экранировать тыльную сторону углерода от дистанционного действия катализатора. Обратим внимание на то, что условием реализации обоих механизмов каталитического воздействия является то, что скорость продвижения фронта окисления углерода за счет контактного воздействия ниже, чем за счет дистанционного, иначе бы не происходило возникновения образующей усеченного конуса. Можно полагать, что и при более высоких температурах, когда осуществляются уже оба процесса, граница контактного горения продвигается также линейно. Таковы граничные условия для построения модели окисления цилиндрической частицы.



а



б



в

Рис. 6.14. Профиль таблеток углерода после окисления: контакт с катализатором осуществлялся плоскостью (цилиндрическая модель) - а, б; цилиндрической образующей (сферическая модель) – в. Линиями обозначены зона контакта с катализатором (а) и первоначальный размер образца (в).

С целью осуществления модельных расчетов процессов горения частиц углерода в контакте с поверхностью катализатора в среде Maple 9 разработана программа, где в соответствии со схемой (рис. 6.15) были приняты обозначения:

C – константа скорости дистанционного окисления (мкм/сек) при данной температуре;

H – константа скорости контактного окисления (мкм/сек) при этой же температуре;

R – радиус частицы (мкм);

L – первоначальная высота частицы (мкм);

h – толщина слоя, сгоревшего за счет контактного воздействия за время t ;

c – толщина слоя, сгоревшего за счет дистанционного воздействия за время t .

$$h = Ht \quad (1) \text{ и}$$

$$c = Ct \quad (2)$$

при линейной зависимости толщины сгоревшего слоя за счет каждого из процессов.

При расчетах учитывается V_0 – начальный объем частицы (мкм³); V_t – объем частицы спустя некоторое время, когда сгорела часть материала, исходя из геометрии модели:

$$V_t = \pi[R^2(1-z-h)+z R^2-Rz^2+z^3/3] \quad (3),$$

а также V_b – объем сгоревшей части материала:

$$V_b = \pi[R^2h+Rz^2-z^3/3] \quad (4),$$

z – см. на рис. 4.

Изменение объема прямо пропорционально убыли массы частицы (образца).

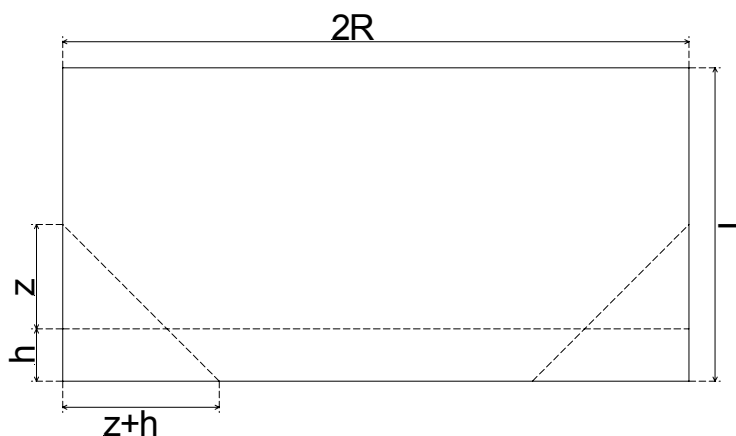


Рис.6.15. Схема.

Результаты расчета для различных соотношений скорости горения частиц по каждому из механизмов приведены на рис.6.16 и в таблице 6.9. Соотношение скоростей горения частицы по контактному и дистанционному воздействию может изменяться в зависимости от температуры, т.к. эти процессы имеют различную энергию активации. Можно полагать, что при относительно низкой температуре преобладает контактное воздействие, а при ее повышении все более значимым становится дистанционное. Сопоставление вида экспериментальных зависимостей убыли массы таблеток при реализации контактного и дистанционного воздействия катализатора с теоретическими кривыми дало хорошую корреляцию, что указывает на правомерность предложенной модели. Эксперименты подтвердили, что при относительно невысоких температурах на ванадатных катализаторах практически реализуется только контактное окисление с постоянной скоростью, сопровождающееся линейной убылью массы образца, удовлетворительно описывающееся уравнением (5) со значениями x , близкими к 1:

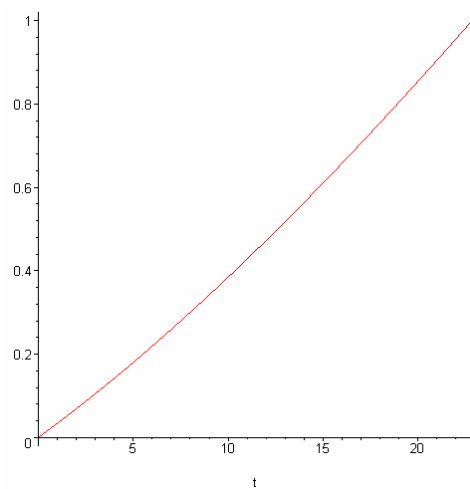
$$m^x = Kt, \quad (5)$$

где m – общая убыль массы образца, в течение времени t ,

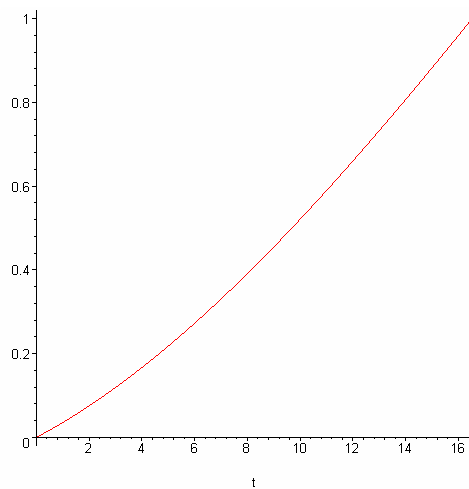
K – эффективная константа скорости.

Показатель степени x в таких уравнениях связан с механизмом протекания процесса окисления. При повышении температуры появляется

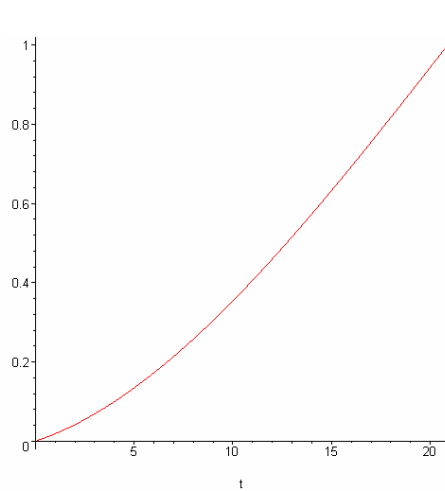
дистанционная компонента каталитического воздействия и формальное значение x уменьшается.



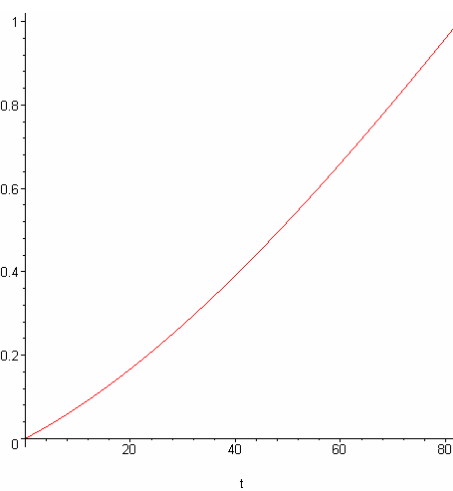
а



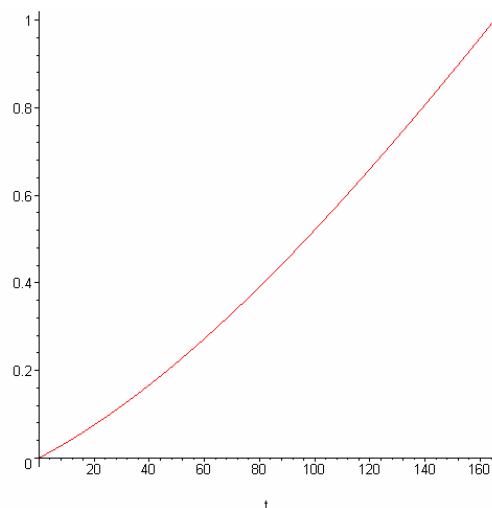
б



в



г



Д

Рис. 6.16. Расчетные кривые убыли массы ($\Delta m/m_0$) при каталитическом окислении квазицилиндрических частиц углерода на поверхности катализатора (t – время в сек):

а – радиус и высота частиц составляют 1 мкм, константы скорости $H = 0.033$ мкм/сек; $C = 0.017$ мкм/сек;

б - радиус и высота частиц составляют 1 мкм, константы скорости H и C равны и составляют 0.033 мкм/сек;

в - радиус и высота частиц составляют 1 мкм, константы скорости $H = 0.017$ мкм/сек; $C = 0.033$ мкм/сек;

г - радиус и высота частиц составляют по 5 мкм, константы скорости H и C равны и составляют 0.033 мкм/сек;

д - радиус и высота частиц составляют по 10 мкм, константы скорости H и C равны и составляют 0.033 мкм/сек, соответственно.

Таблица 6.9.

**Время полного сгорания (сек) квазицилиндрических частиц,
рассчитанное в соответствии с принятой моделью**

H, мкм/сек	C, мкм/сек	R, L* (мкм)		
		1	5	10
0.033	0.017	22.9	114.2	228.5
0.033	0.033	16.5	82.6	165.8
0.017	0.033	20.9	104.5	228.5
0.033	0	30	150	300
0	0.033	28.6	142.9	285.8

* Для расчетов соотношение радиуса и высоты частиц принято равным.

Разработанная программа позволяет рассчитывать процесс окисления частиц с произвольным соотношением высоты и диаметра и в том случае, если процесс окисления частиц за счет контактного и дистанционного действия не подчиняется линейному закону. При этом для расчета может закладываться реальный вид зависимостей $h=f(t)$ и $c=f_1(t)$, определенный, например, экспериментально. Аналогичным образом может быть описано окисление сферических частиц, которые приобретают за счет дистанционного воздействия яйцевидную форму со срезанным нижним концом, что обусловлено процессом контактного окисления. Это подтверждено экспериментально. Для моделирования геометрии сферических частиц удобно использовать наблюдение за окислением цилиндрического образца, первоначально контактирующего с катализатором образующей цилиндра. В ходе горения происходит изменение круглого сечения образца, регистрируемое фотографически.

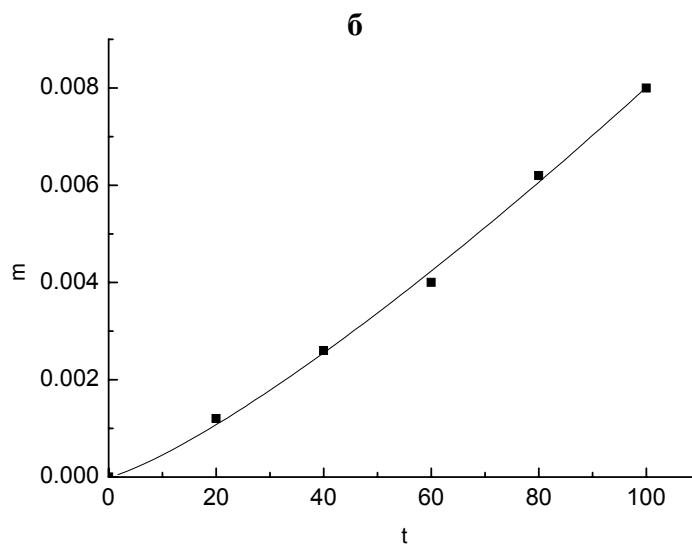
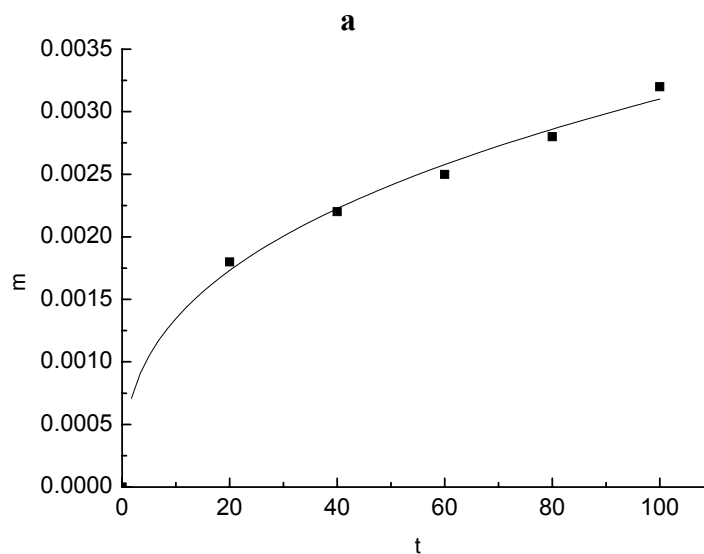
Исходя из того, что различные по природе катализаторы в разной степени способны ускорять каждую из стадий окисления углерода, мы

провели сравнительные эксперименты. Помимо окисления на ванадатном катализаторе со структурой типа монацита, были осуществлены эксперименты с катализаторами в системе Ag-La-Mn-O. В состав таких катализаторов обычно входят фазы перовскита, допированного серебром, а также некоторое количество металлического серебра и оксидов марганца. Подобные композиции обладают очень высокой активностью в реакциях глубокого окисления газообразных продуктов (органические вещества разных классов, монооксид углерода и пр.).

Сравнение кинетики процессов окисления углерода при 400-500^oC на катализаторах типа $Cs_xLa_{1-x}VO_{4\pm y}$ и $La_{0.75}Ag_{0.25}MnO_{3\pm y}$ подтвердило, что природа катализатора является в данном случае весьма существенным фактором. Полученные экспериментальные данные по общей убыли массы независимо от механизма воздействия катализатора удовлетворительно описывались степенными зависимостями типа (5).

Для ванадатных катализаторов, как мы уже отметили, при повышении температуры происходила смена механизма окисления. При относительно низкой температуре преобладало, контактное воздействие, а при ее повышении – проявлялось дистанционное. Для системы Ag-La-Mn-O при относительно низких температурах (400^oC), по-видимому, характерны более существенные затруднения, связанные с переносом вещества в газовой фазе (таблица 6.10, рис. 6.17), по сравнению с ванадатными катализаторами. Зоны дистанционного горения таблеток при этом практически не наблюдалось, как и для ванадатных катализаторов при невысоких температурах. Различия в поведении катализаторов могут быть связаны с тем, что система Ag-La-Mn-O в меньшей степени способна оказывать контактное воздействие, проявляющееся на первом этапе окисления углерода до CO, тогда как существенно ускоряет процесс окисления CO до CO₂. При повышении температуры экспериментов, как и в предыдущем случае, происходила смена механизма окисления, о чем говорит изменение формы временных зависимостей убыли массы таблеток. Появление достаточного количества CO

приводило, по-видимому, к локальному повышению температуры и запуску “дистанционного” механизма, проявляющегося в образовании дополнительного фронта горения, расположенного под углом 45° к поверхности катализатора. Происходило резкое ускорение общего процесса окисления с течением времени.



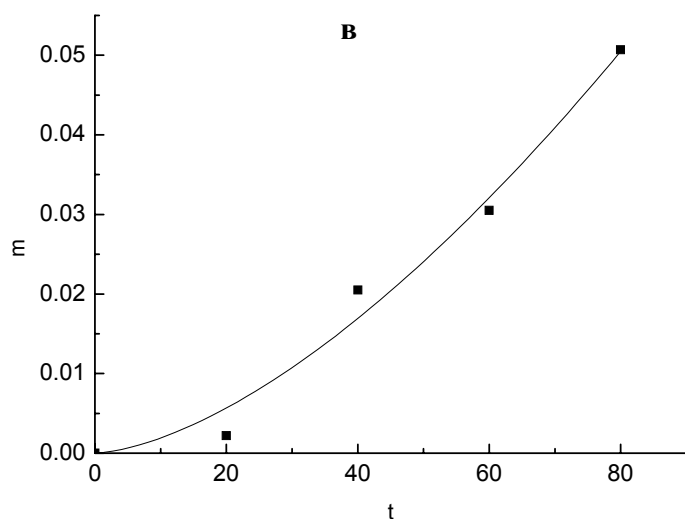


Рис.6.17. Кинетические зависимости убыли массы образцов углерода в присутствии катализатора $\text{La}_{0.75}\text{Ag}_{0.25}\text{MnO}_{3\pm y}$ при 400 (а), 450 (б), 500 $^{\circ}\text{C}$ (в). Убыль массы (m) в г, время (t) в мин.

Таблица 6.10.

Значения показателя степени x в уравнении $m^x = Kt$

Температура эксперимента, $^{\circ}\text{C}$	Состав катализатора	
	$\text{La}_{0.75}\text{Ag}_{0.25}\text{MnO}_{3\pm y}$	$\text{Cs}_{0.3}\text{La}_{0.7}\text{VO}_{4\pm y}$
350		1.3
400	2.76	1
430		~ 0.5
450	0.80	
500	0.63	

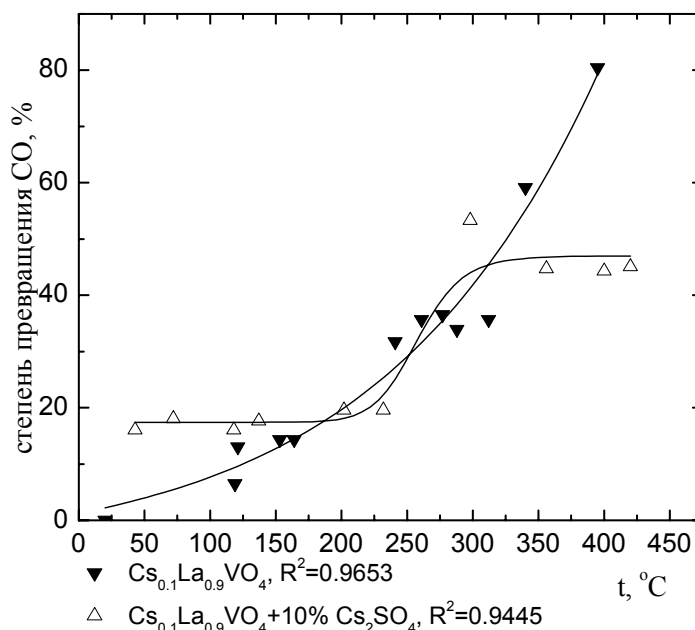


Рис. 6.18. Зависимость степени конверсии СО от температуры на $\text{Cs}_{0.1}\text{La}_{0.9}\text{VO}_4$ и $\text{Cs}_{0.1}\text{La}_{0.9}\text{VO}_4 + 10\%\text{Cs}_2\text{SO}_4$.

Активность катализаторов на основе ванадата цезия промотированного сульфатом цезия и без промотора по отношению к реакции окисления СО была определена с использованием проточно-циркуляционного реактора Катакон 1.1 и электронного газоанализатора Testo-350 XL. Содержание СО в воздушно-газовой смеси составляло 0,2 об. %, скорость ее подачи - 6,3 литр в час, удельная нагрузка на катализатор при этом составляла 1500 ч^{-1} . Для дозирования смеси использовали газовый баллон с содержанием СО – 20,3% в азоте. В результате установлено, что ванадатные фазы действительно имеют более низкие каталитические характеристики по отношению к окислению СО (рис. 6.18) по сравнению с допированными перовскитами. При этом наличие в качестве промотора сульфата цезия приводило, по-видимому, к уменьшению эффективной поверхности катализатора с повышением температуры за счет возможного возникновения локального эвтектического расплава. Это приводило к относительному снижению

степени конверсии CO. Удельная поверхность промотированного и непромотированного образцов составляла 0,25 и 0,52 м²/г, соответственно (использован прибор Tristar-3000), тогда как перовскитные катализаторы обладают поверхностью порядка 20 м²/г.

Помимо этого причиной различия в поведении изученных каталитических систем, является возможность контактного восстановления углеродом серебра, входившего первоначально в структуру перовскита, что обнаружено экспериментально в виде пленки серебра, покрывающего таблетку катализатора после контактных отжигов. Это и могло приводить к затруднению переноса газообразных продуктов в контактной зоне. В таком случае подтверждаются высказанные ранее предположения о целесообразности использования комбинированных блоков, состоящих из катализаторов разного состава. Ванадатные катализаторы, в частности, могут обеспечить очистку выбросов от углеродистых веществ, а дальнейшая очистка более эффективно будет реализована на перовскитах.

Для оптимизации состава катализаторов окисления сажи изучена каталитическая активность $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{VO}_{4-y}$ в зависимости от содержания цезия (x). В качестве образцов также использовали сажу, образующуюся при сгорании керосина в авиационных турбинах на обкаточном стенде. Измерения проводили на воздухе в изотермическом режиме на термогравиметрической установке. Навеску сажи предварительно смешивали с 4-кратным количеством катализатора без промотора (сульфата цезия). Полученные результаты приведены на рис. 6.19-6.21.

При помощи рентгенофазового анализа установлено, что ванадаты лантана-цезия были однофазными до содержания Cs $x=0,3$. Каталитическая активность при 300°C резко повышалась при введении Cs ($x=0,1$) в ванадат лантана LaVO_4 ($x=0$). Последующее увеличение содержания Cs до $x=0,3$ не приводило к столь существенному результату, однако при переходе к

гетерогенным составам ($x=0,4$) каталитическая активность вновь повышалась скачком. В этом катализаторе присутствовала фаза CsVO_3 . Для состава $x=0,5$ повышение активности было опять не слишком велико, а состав с $x=0,6$ уже имел более низкую активность. Для иллюстрации температурной зависимости каталитической активности одного из составов приведены графики на рис. 6.22. Проанализировав полученные данные, можно предположить, что ванадат цезия, играет роль промотора в рассматриваемых композициях, как и Cs_2SO_4 .

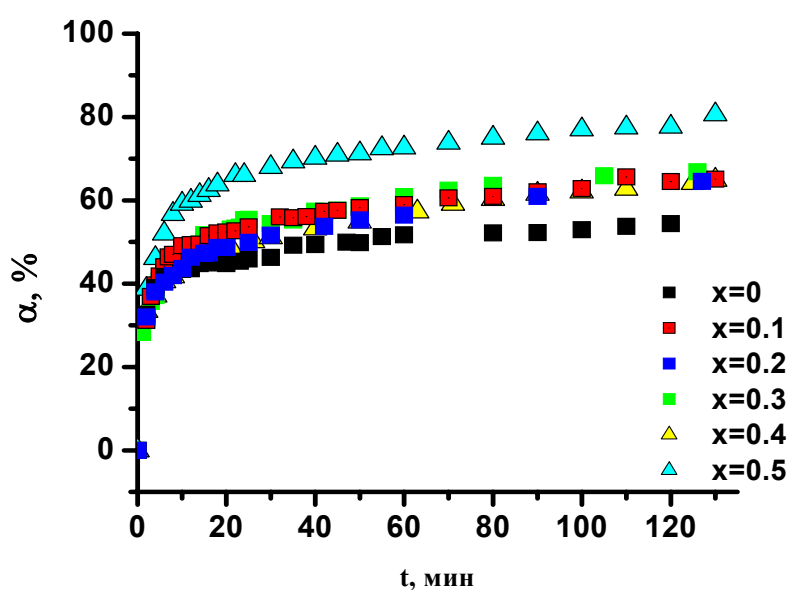


Рис. 6.19. Степень конверсии сажи для разного валового состава катализатора $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{VO}_{4-y}$ (250°C)

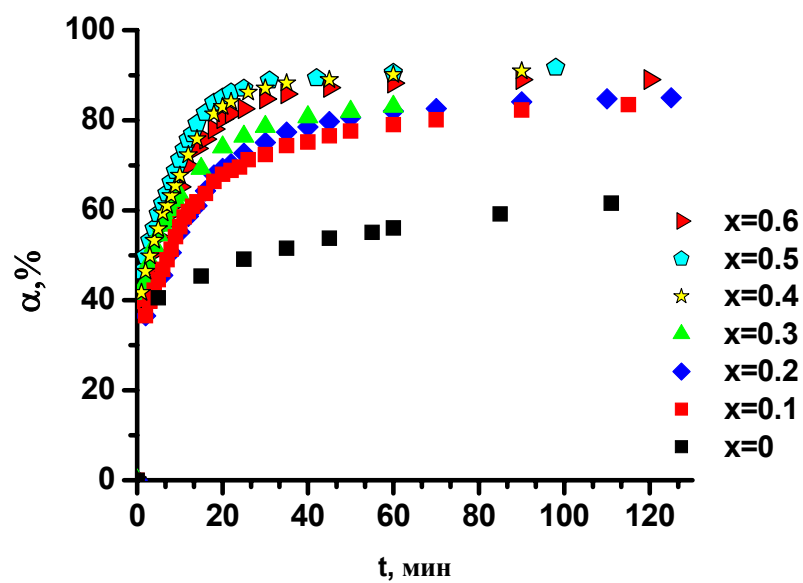


Рис.6.20. Степень конверсии сажи для разного валового состава катализатора $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{VO}_{4-y}$ (300°C)

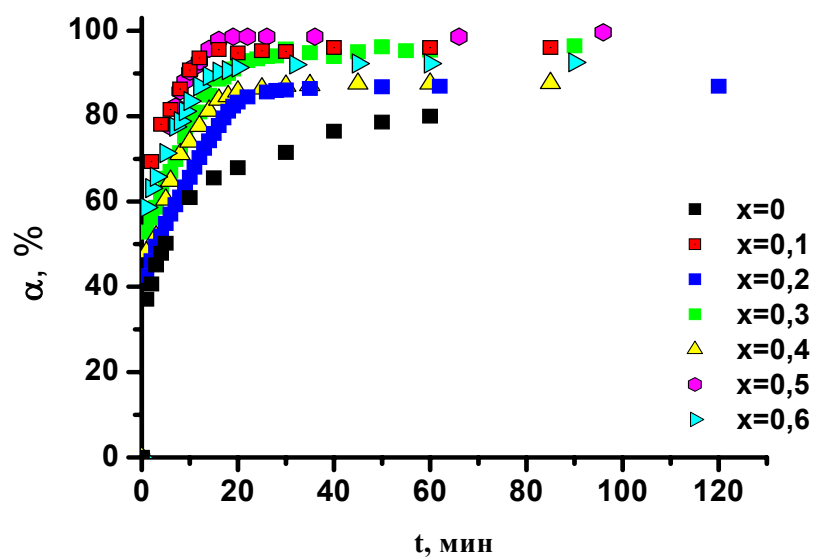


Рис. 6.21. Степень конверсии сажи для разного валового состава катализатора $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{VO}_{4-y}$ (350°C).

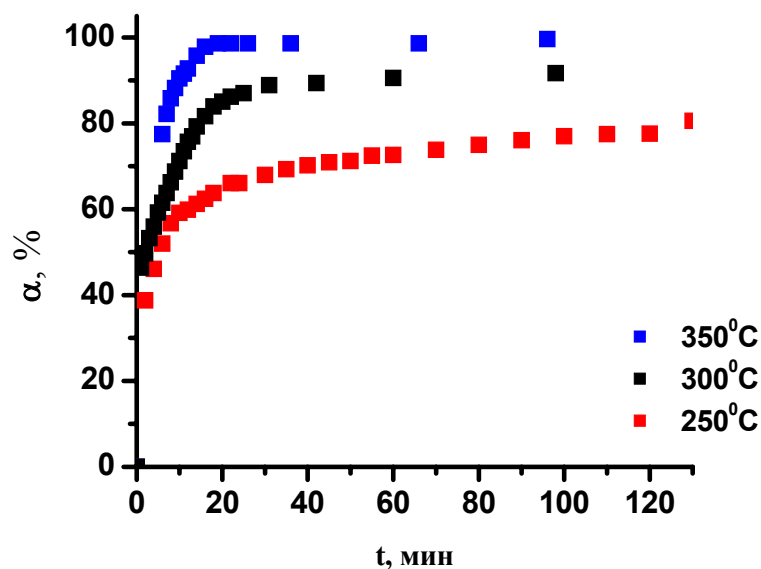


Рис. 6.22. Степень конверсии сажи для катализатора $\text{La}_{0,5}\text{Cs}_{0,5}\text{VO}_{4-y}$ при разных температурах.

Обработка полученных данных методом формально-кинетического анализа по уравнениям, приведенным выше в таблице, показала, что для описания процесса окисления сажи в данном случае приемлемо пользоваться уравнением Гинстлинга-Броунштейна. На рис. 6.23, 6.24 дан пример такой обработки в координатах приведенного времени. Указанное уравнение с формальной точки удовлетворительно описывает процесс окисления.

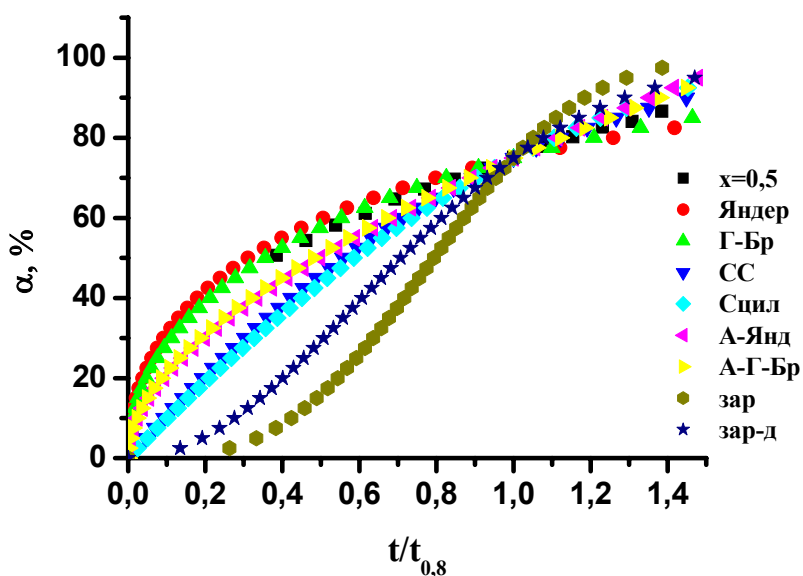


Рис. 6.23. Пример обработки экспериментальных данных состава $\text{La}_{0,5}\text{Cs}_{0,5}\text{VO}_{4-y}$ по модельным уравнениям (300°C): $x=0,5$ – экспериментальные данные, далее по порядку кривые для уравнений Яндера, Гинстлинга-Броунштейна, сжимающейся сферы, сжимающегося цилиндра, анти-Яндера, анти-Гинстлинга-Броунштейна, зародышеобразования (сферический и цилиндрический зародыши).

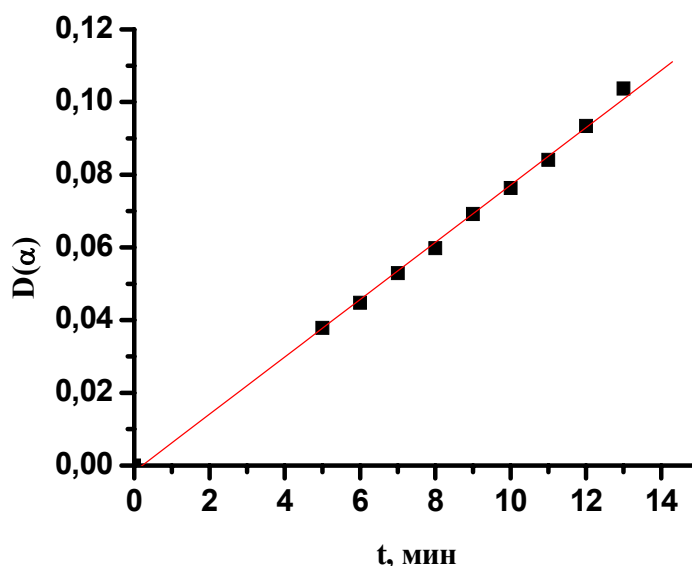


Рис. 6.24. Пример проверки подчинения экспериментальных данных модели Гинстлинга-Броунштейна: состав $\text{La}_{0,5}\text{Cs}_{0,5}\text{VO}_{4-y}$, 300°C .

По уравнению Гинбстлинга-Броунштейна были вычислены константы скорости для различных температур (рис. 6.25), а затем энергии активации для различных составов. Энергия активации была минимальна для состава с $x=0,3$. Максимальную же скорость окисления сажи наблюдали у состава $x=0,5$, что связано с более высоким предэкспоненциальным фактором. Повышение энергии активации для наиболее активного состава может быть обусловлено избыточной концентрацией возникающих при допировании ванадата лантана цезием активных каталитических центров (ионов цезия, образующих неустойчивые карбонатные комплексы).

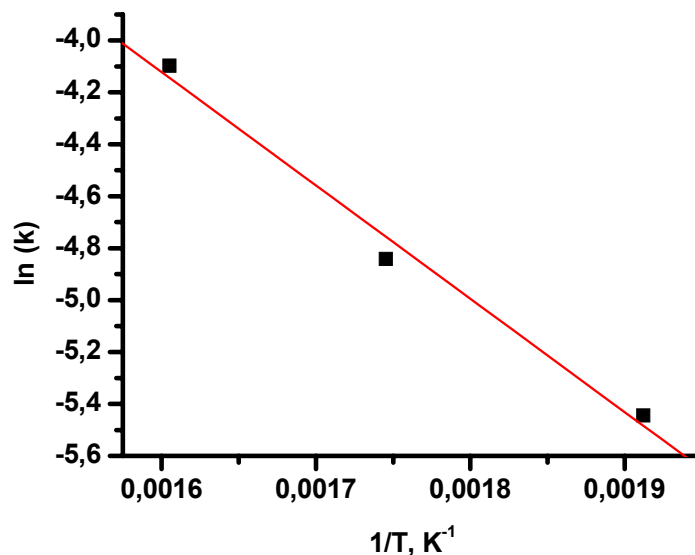


Рис. 6.25. Температурная зависимость константы скорости реакции окисления сажи для состава $La_{0,5}Cs_{0,5}VO_{4-y}$.

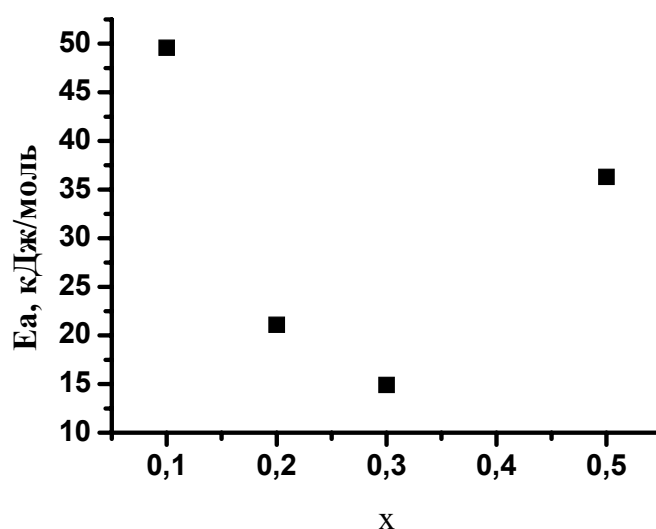


Рис. 6.26. Зависимость энергии активации от валового состава катализатора $La_{1-x}Cs_xVO_{4-y}$.

6.5. Окисление сажи в выхлопных газах дизельных двигателей

Результаты испытаний опытных нейтрализаторов выхлопных газов дизельной установки тепловоза ЧМЭ-3 и двигателя ЗИЛ-157К, работающего на природном газе, показали эффективность комбинированных сложноокисдных катализаторов, включающих дожигатели сажи.

Катализаторы состава $\text{Cs}_{0,3}\text{La}_{0,7}\text{VO}_{4\pm y}$ (с промотором) и $\text{Ag}_{0,25}\text{La}_{0,75}\text{MnO}_{3\pm y}$ были получены на носителях из никелевого ВПЯМ с промежуточным слоем оксида алюминия, стабилизированного оксидом лантана. Каталитические элементы разного состава были смонтированы в один блок. Дымность выхлопов тепловоза (содержание сажистых частиц) снижалась в среднем на 50–60 %, снижение уровня оксидов азота также достигало 60%.

Блоки на основе композиционных ВПЯМ исследовались также в нейтрализации выхлопных газов дизельного двигателя. В течение двух месяцев эксплуатации шахтного самосвала мощностью 136 кВт (ГМК г. Чирчик, Узбекистан) методом газовой хроматографии исследовали состав выхлопных газов при температурах 200-500 °С. При этом фиксировалось содержание в газах (%) после прохождения через блок: монооксида углерода- 0,01-0,9; оксидов азота- 0,001-0,5; акролеина- 0,002-0,0015; формальдегида- 0,001-0,0025; углеводородов- 0,001-0,5; сажи- 0,01-1,1; 3,4-бензпирена- до 0,001. После двух месяцев эксплуатации на поверхности катализатора обнаружен тонкий слой сажи, однако ячейки сажей не забиты. Специально разработанный блок дожигания выхлопных газов был установлен в коллекторе выхлопных газов левого блока цилиндров двигателя автомобиля Камаз-5511 с пробегом более 100 тысяч километров. Выхлопные газы правого блока цилиндров анализировались в качестве контрольного выхлопа. Анализ содержания монооксида углерода в выхлопных газах обоих блоков проводился одновременно двумя независимыми способами в различных режимах эксплуатации после 27 тысяч километров пробега с каталитическим блоком по методикам ВНИИООСУголь. После 150 тысяч километров испытательного пробега нихромовый высокопористый ячеистый материал не потерял своих прочностных и газодинамических характеристик.

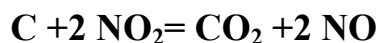
Последующее микроскопическое исследование поверхности при различных увеличениях показало наличие включений на поверхности слоя оксида алюминия на нихром ВПЯМ, изменившего свою морфологию и

текстуру поверхности. Спектрофотометрический анализ образцов показал уменьшение содержания палладия с 0,2 % до следов.

Определение удельной поверхности образцов блоков по методу тепловой десорбции аргона (БЭТ) показало резкое уменьшение удельной поверхности, (с 10-15 м²/г до 1-5 м²/г) что может быть объяснено, как зарастанием пор включениями, так и уменьшением относительного количества пор в ходе эксплуатации за счет фазовых переходов в слое оксида алюминия - перехода гамма-оксида алюминия в альфа-форму.

Результаты испытаний показали, что эффективность дожига монооксида углерода в дизельном двигателе находится в сильной зависимости от температуры газов, определяемой нагрузкой, поэтому в данном случае целесообразен дожигатель с постоянной оптимальной температурой 450-500 °С, поддерживаемой прямым пропусканием тока через нихромовую основу каталитического блока. Это снижает дымность выхлопа, так как в ходе испытаний отмечено наличие сажи в выхлопе только при пуске двигателя и холостом ходу. Блоки на основе композиционных ВПЯМ обладают фильтрующими свойствами и задерживают до 40 % сажи. Задержанная сажа сгорает, а оставшаяся коагулирует в хлопья размером до 100 мкм.

Крупнодисперсная сажа в отличие от мелкодисперсной каталитически активный компонент не блокирует и для очистки выхлопных газов от сажи сетчато-ячеистая структура носителей эффективнее канально-прямоточной структуры сотовых носителей. Для дожига сажи за счет реакции с оксидами азота:



разработаны блоки композиционного ВПЯМ со слоем ванадата лантана-цезия на оксиде алюминия (рис. 6.13, 6.14). Для получения данного типа каталитических покрытий была разработана специальная технология синтеза смешанных ванадатов на поверхности композиционного ВПЯМ из полимерно-солевых композиций в процессе термообработки.

На стенде фирмы “Remetall Drochow GmBh”, Германия (рис. 6.27) исследована работоспособность покрытия на блоках композиционного

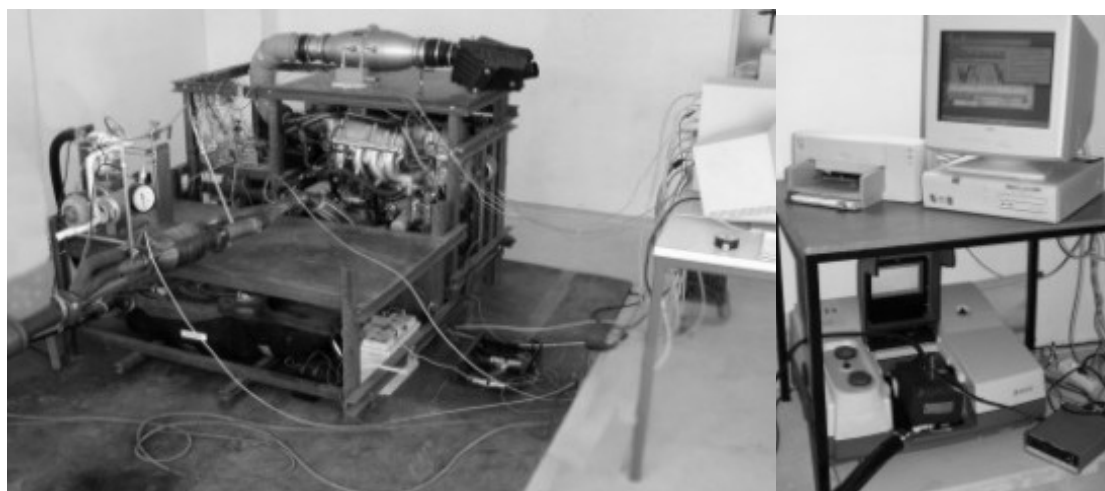


Рис. 6.27. Стенд для испытаний блоков композиционного ВПЯМ в очистке газовых выбросов двигателей

ВПЯМ по восстановлению оксида азота углеродом в выхлопных газах дизельного двигателя (рис.6.28, 6.29). Отмечено уменьшение содержания оксидов азота в выхлопах в соответствии с литературными данными (рис. 6.30).

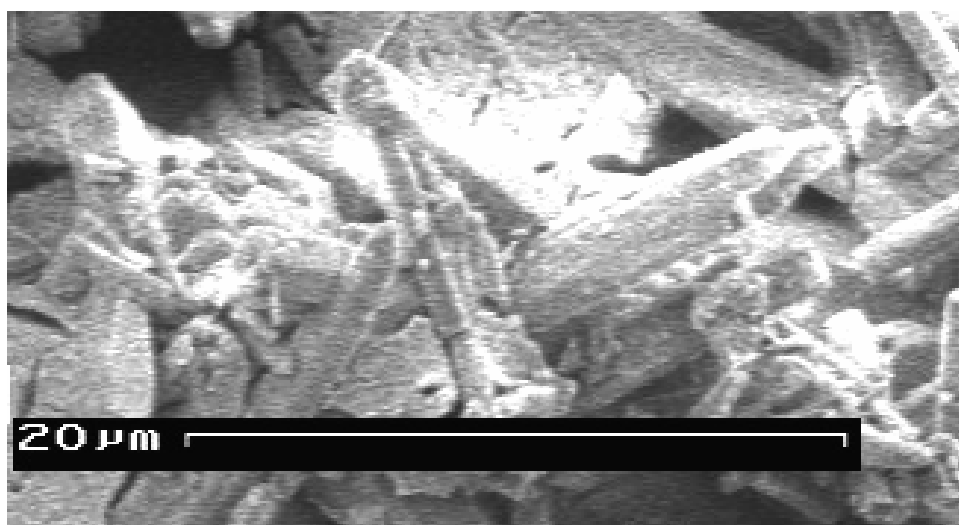


Рисунок 6.28. Слой $\text{La}_x\text{Cs}_{1-x}\text{VO}_3$ на поверхности $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ -ВПЯМ

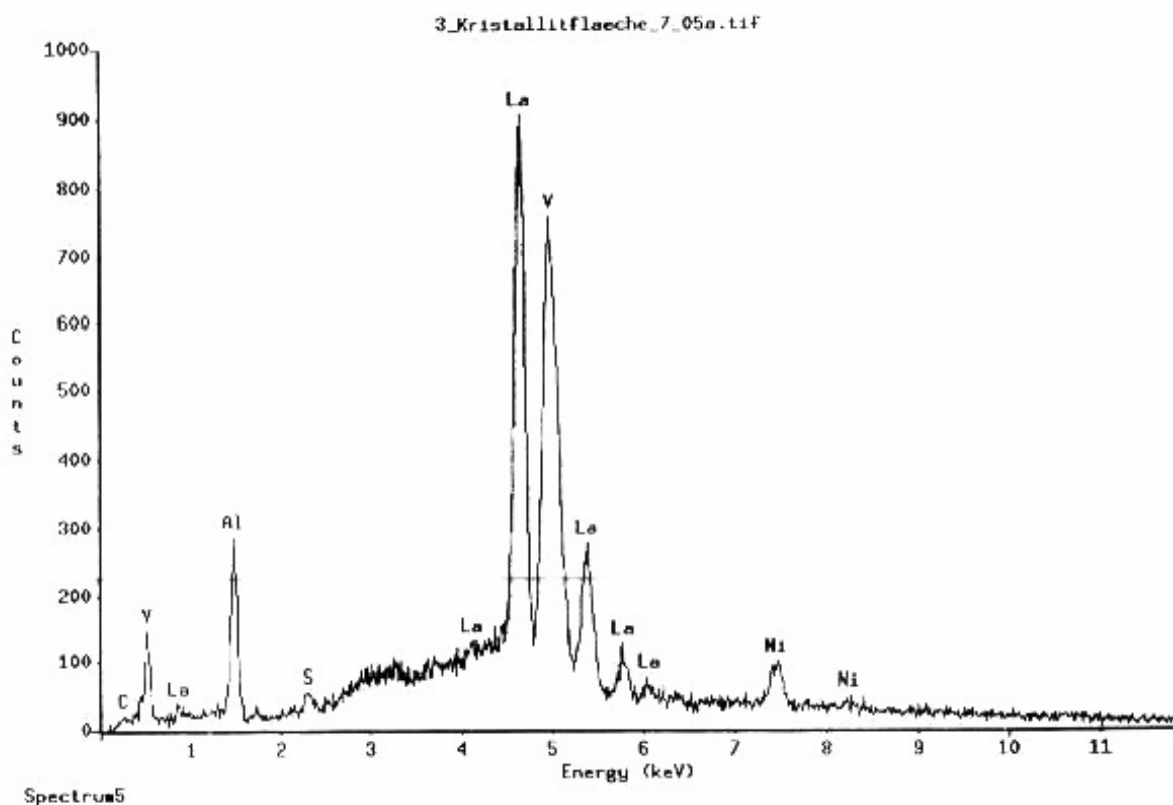


Рисунок 6.29. Характеристический EDX-спектр при электрозондовом исследовании методом растровой электронной микроскопии $\text{La}_x\text{Cs}_{1-x}\text{VO}_3$ на поверхности $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ -ВПЯМ

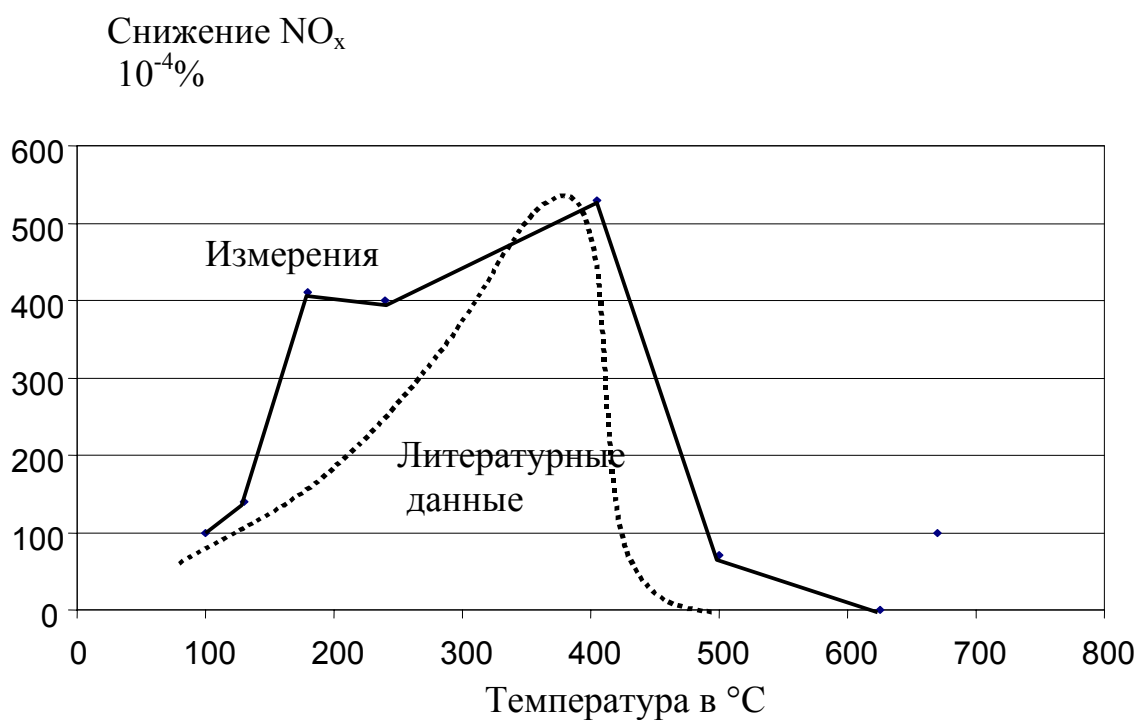


Рисунок 6.30. Температурная зависимость конверсии NO_x углеродом на катализаторе $\text{La}_x\text{Cs}_{1-x}\text{VO}_3$.

7. ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА.

Основная.

1. Родионов А.И. Защита биосферы от промышленных выбросов. М. Химия, КолоС, 2005.-392 с.
2. Анциферов В.Н., Макаров А.М., Остроушко А.А. Высокопористые проницаемые ячеистые материалы – перспективные носители катализаторов. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 227с.
3. Анциферов В.Н., Остроушко А.А., Макаров А.М. Синтез, свойства и применение катализаторов на основе модифицированных сложнооксидными композициями высокопористых ячеистых материалов. Пермь: ПГТУ, 2007.
4. Анциферов В.Н., Остроушко А.А., Макаров А.М. Синтез, свойства и применение катализаторов окисления сажи на основе модифицированных высокопористых ячеистых материалов. Екатеринбург: УрО РАН, 2007. 64с.
5. Родионов А.И., Клушин В.Н., Торочешников Н.С. Техника защиты окружающей среды. М.: Химия, 1989. 512с.

Дополнительная.

1. Вредные вещества в промышленности/ Справочник. М., 1982.Т.1-3.
2. Охрана окружающей природной среды: под ред. Г.В.Дуганова. Киев,1988.
3. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ М. Наука, 1986.-304 с.
4. Боресков Г.К. Катализ. Вопросы теории и практики Новосибирск, Наука, 1987.-536с.
5. Голодец Г.И. Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода Киев, «Наукова думка», 1977.-360 с.
6. Голодец Г.И. Гетерогенно-каталитическое окисление органических веществ. Киев: Наукова Думка, 1978. 375с.

7. Остроушко А.А., Макаров А.М., Миняев В.И. Окисление углерода в присутствии катализаторов на основе ванадата лантана-цезия. // Журнал прикладной химии 2004. Т.77. Вып.7. С.1136-1143.
8. Остроушко А.А. Технология изготовления катализаторов. Термокаталитическая очистка отходящих газов в промышленности, энергетике, на транспорте. /Научно-практ. издание. Екатеринбург: Изд. Уральск. ун-та, 2002. 26с.
9. Остроушко А.А. Физико-химические основы получения сложных оксидов из полимерно-солевых композиций. Автореферат дисс. ... докт. хим. наук. М., 1996.
10. Пористые проницаемые материалы / Справочник: под ред.С.В.Белова. М., 1987.
11. Остроушко А.А., Шуберт Э., Журавлева Л.И., Исупова Л.А., Аликина Г.М., Богданов С.Г., Валиев Э.З., Пирогов А.Н., Теплых А.Е., Могильников Ю.В., Удилов А.Е., Остроушко И.П. Синтез, физико-химические и каталитические свойства перовскитов $ABO_{3\pm y}$ (где A=La, Sr, Ag; B=Mn, Co, Fe, Cu, Ti, Mo, V) // Журн. прикл. химии. 2000. Т.73. Вып.8. С.1311-1320.
12. Морозов К.А. Токсичность автомобильных двигателей. М.: Легион-Автодата, 2001. 80с.
13. Анциферов В.Н., Макаров А.М., Остроушко А.А. Нейтрализаторы выхлопных газов автомобилей на основе высокопористых ячеистых материалов // I Всеросс. конф. "Химия для автомобильного транспорта". 27-30 октября 2004. Новосибирск. / Тезисы докл. Новосибирск: Ин-т катализа им Г.К.Борескова СО РАН, 2004. С.44-47.
12. Попова Н.М. Катализаторы очистки газовых выбросов промышленных производств. М.: Химия, 1991. 176с.
13. Анциферов В.Н., Порозова С.Е. Высокопористые проницаемые материалы на основе алюмосиликатов. Пермь: изд-во ПГТУ, 1996. 207с.

14. Носков А.С., Пай З.П. Технологические методы защиты атмосферы от вредных выбросов на предприятиях энергетики. Новосибирск: ГПНТБ СО РАН, 1996. 156 с.
15. Александров В.Ю., Кузубова Л.И., Яблокова Е.П. Экологические проблемы автомобильного транспорта. Новосибирск: ГПНТБ СО РАН, 1995. 113с.
16. Попова Н.М. Катализаторы очистки выхлопных газов автотранспорта. Алма-Ата: Наука, 1987. 224с.
17. Остроушко А.А., Русских О.В., Тонкушина М.О. Очитска газовых выбросов от токсичных веществ на промотированных и допированных катализаторах // Материалы 1 Уральского международного экологического конгресса “Экологическая безопасность горнопромышленных регионов”. 12-14 октября 2007. Екатеринбург. Т. I. С.344-348.
18. А.А.Остроушко Разработки Уральского госуниверситета в области защиты окружающей среды // Материалы 1 Уральского международного экологического конгресса “Экологическая безопасность горнопромышленных регионов”. 12-14 октября 2007. Екатеринбург. Т. II. С.320-324.
19. Ostroushko A.A., Sennikov M.Yu., Minjaev V.I., Tonkushina M.O., Mokina Yu.V. Modeling of oxidation processes of soot particles on complex oxides catalysts // The 4th International Conference “Automobile & Technosphere” ICATS’2005. 14-16 June 2005, Kazan (Russia). Sect. B. Ref.585.
20. Ostroushko A.A., Minjaev V.I. Regeneration and recycling of dead complex oxide catalysts // The 4th International Conference “Automobile & Technosphere” ICATS’2005. 14-16 June 2005, Kazan (Russia). Sect. B. Ref.586.
21. Остроушко А.А., Сенников М.Ю., Тонкушина М.О. Моделирование процессов окисления частиц углерода на поверхности сложнооксидных катализаторов // Журн. прикл. химии. 2007. Т.80. №2. С.258-262.
22. Остроушко А.А., Шуберт Э., Макаров А.М., Миняев В.И., Удилов А.Е., Елохина Л.В., Аксенова В.И. Каталитическая активность сложнооксидных

перовскитсодержащих композиций в реакциях окисления СО и органических соединений // Журн. прикладной химии. 2003. Т.76. Вып.8. С.1292-1297.