

1. ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ ПРО КАТАЛІЗ І КАТАЛІЗАТОРИ

За допомогою каталізу вирішуються важливі та значущі задачі, які стоять перед технологіями неорганічних речовин. Більш ніж 80 % нафти переробляється з використанням каталітичних процесів. Без каталізаторів неможливе проведення великої кількості процесів органічного синтезу. В останні роки каталізатори стали застосовувати для вирішення енергетичних і екологічних проблем, таких як створення паливних елементів, очистка газів промислових виробництв, вихлопних газів автомобілів тощо.

Каталіз є основним засобом здійснення хімічних перетворень у природі й у практичній діяльності людини. Його можна визначити як прискорення хімічних реакцій під впливом речовин — каталізаторів, що вступають у проміжну хімічну взаємодію з реагуючими речовинами, але не входять до складу продуктів і регенеруються після кожного циклу взаємодій. Застосування каталізатора дозволяє збільшувати швидкість хімічних реакцій від незмірно малих величин до надзвичайно великих і, що ще важливіше, направляти хімічні реакції у бік утворення визначеного, бажаного продукту з ряду можливих. Каталіз може бути використаний для прискорення всіх термодинамічно дозволених реакцій без витрати зайвої енергії і самого каталізатора. Усе це пояснює надзвичайне поширення каталізу у промисловості. Розвиток науки і техніки в області каталізу йде в наступних напрямках:

- розширення асортименту промислових каталізаторів внаслідок необхідності впровадження каталітичних процесів одержання нових продуктів;
- заміна каталізаторів на більш активні і більш селективні;
- зниження змісту дорогоцінних металів у твердих каталізаторах шляхом заміни їх на дешеві компоненти;
- розвиток і поширення ферментативного каталізу;
- подальший розвиток теорії каталізу, що дозволяє прогнозувати створення нових високоефективних каталізаторів і удосконалювання техніки і технології каталітичних процесів;
- удосконалювання техніки і технології виробництва промислових каталізаторів.

1.2 Класифікація каталізу та каталізаторів

Каталізом (у перекладі з грецької — руйнування) називається зміна швидкості хімічних реакцій або її збудження в присутності речовин — каталізаторів, які приймають участь у реакціях, вступаючи в проміжну хімічну взаємодію з реагентами, та відновлюють свій хімічний склад після закінчення каталітичного процесу. Каталіз може припинитися в результаті зміни структури каталізатора, що відбувся через побічні хімічні реакції або механічні і температурні дії.

Каталіз називають **позитивним**, якщо швидкість реакції збільшується з перетворенням в продукт проміжної хімічної сполуки. Позитивний каталіз відбувається тоді, коли швидкість утворення проміжного з'єднання каталізатора з реагентами більша, ніж швидкість отримання продукту некаталітичним

шляхом. Речовини, що уповільнюють реакції, називають **негативними** каталізатором (інгібітори).

За принципом **фазового стану реагентів та каталізаторів** розрізняють наступні типи каталізу:

- гомогенний — каталізатор та реагенти знаходяться в одній фазі газозфазний рідиннофазний ;
- гетерогенний — каталізатор та реагенти знаходяться в різних фазах;
- каталіз рідкими каталізаторами, які збільшують швидкість взаємодії між рідинами та газами або між рідинами, що не змішуються;
- каталіз твердими каталізаторами, які прискорюють взаємодії між рідкими та газоподібним речовинами;
- мікрогетерогенний — процеси відбуваються у рідкій фазі за участі колоїдних часток металів в якості каталізатора;
- ферментативний — процеси у біологічних системах за участі білкових сполук — ферментів.

Гомогенний каталіз – у цьому типі каталізу як субстрати, так і каталізатор знаходяться в однаковому фізичному стані. Найчастіше це рідка або газоподібна фаза. У цьому випадку каталізатор реагує з одним із субстратів, утворюючи нестійкий проміжний комплекс, який у свою чергу реагує з іншим реагентом. В результаті утворюються продукти реакції, а каталізатор відновлюється. Слід зазначити, що не всі реакції протікають таким чином. Насправді багатостадійні процеси є найпоширенішим видом. Прикладом гомогенної (або однофазної) реакції є окислення сульфур (IV) оксиду до сульфур (VI) оксиду. Всі компоненти, тобто субстрати, каталізатор і продукти, присутні в газовій фазі.

Гетерогенний каталіз – це найбільш часто використовуваний тип каталізу, наприклад, у процесах хімічної промисловості. Тут каталізатор знаходиться в іншому агрегатному стані, ніж інші реагенти. Зазвичай це суцільний, або так званий «контакт». Субстрати адсорбуються на його поверхні. Потім з ними реагує каталізатор. Отримані продукти десорбуються і залишають контактну поверхню, звільняючи місце для наступних субстратів. Застосування цього типу каталізу дозволяє здійснювати, наприклад, реакції між газоподібними речовинами, які зазвичай не реагують один з одним. Враховуючи те, що гетерогенний каталіз дуже важливий з промислової точки зору, одним із головних питань каталізу є розробка каталізаторів, виготовлених з різних матеріалів і мають форми, які забезпечують якомога більшу поверхню контакту.

Ферментний каталіз – ферменти, окрім ферментів, є групою білків, які беруть участь у біокаталізі реакцій біосинтезу та розкладання. Ці процеси відбуваються в клітинах живих організмів і рідинах організму. Ферменти, як і «класичні» каталізатори, знижують енергію активації біологічної реакції. На своїй поверхні вони мають так звані активні центри. Завдяки своїй формі та структурі ці центри сумісні лише з певними субстратами. Отже, селективність ферментів як каталізаторів становить 100%. Крім того, такий каталіз називають моделлю ключа та замка. Після утворення фермент-субстратного комплексу частина зв'язків послаблюється й утворюються продукти. Потім фермент вивільняється і повертається до початкової форми.

Автокаталіз – цікаве явище. Це відбувається, коли продукт реакції стає її каталізатором. Тому з часом реакція протікає все швидше і швидше. Прикладом автокаталітичного процесу є реакція KMnO_4 з пероксидом водню в кислому середовищі. Іони, що утворюються (тобто Mn^{2+}), діють як каталізатор початкової реакції.

Каталізатор - хімічна речовина, прискорює реакцію, але не входить до складу продуктів реакції.

На молекулярному рівні каталізатори вступають в реакцію в одних елементарних актах і відновлюються в інших. На практиці каталізатори зазнають змін внаслідок побічних процесів. Основними характеристиками каталізаторів є каталітична активність та селективність. Каталізаторами можуть бути різні речовини і в різному агрегатному стані (твердому, рідкому та газоподібному).

Класифікація за типом речовини, яка є каталізатором. Розрізняють наступні групи каталізаторів:

1. Метали (масивні, чисті, сплави, скелетні, завдані) — гетерогенні каталізатори. Так, наприклад, метали VIII групи (Fe, Ni, Co, Pt, Pd) використовуються в якості каталізаторів гідрування ненасичених сполук (головним чином алкенів і алкінів). Срібло є каталізатором окиснення і окисного дегідрування (наприклад, синтез формальдегіду з метанолу). Металеві каталізатори можуть бути компактними, скелетними, нанесеними.

2. Тверді бінарні сполуки металів M_mE_n , де E – O, S, Se, Te, As, P, C, N, Si, B, гетерогенні каталізатори. З цієї групи найчастіше використовуються оксиди або халькогеніди металів напівпровідникового типу. Наприклад, оксиди MgO , ZnO , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , WO_3 , MoO_3 , V_2O_5 та ін.

3. Кислоти і основи (гомогенні і гетерогенні каталізатори). На таких каталізаторах протікають реакції кислотно-основного каталізу, а саме крекінг нафтових фракцій (на алюмосилікатах і цеолітах), дегідратація і гідратація, синтез амінів зі спиртів (на Al_2O_3), етерифікація спиртів і кислот, конденсація альдегідів і кетонів.

4. Комплекси металів, включаючи солі (гомогенні і гетерогенні каталізатори). Слід зазначити, що солі перехідних металів — це, як правило, комплексні сполуки.

5. Ферменти (гомогенні і гетерогенні), що мають ряд властивостей, подібних до небіологічних каталізаторів, але, одночасно, і відрізняються від них. Для ферментів характерні: специфічність, чутливість до дії сторонніх чинників, залежність дії від рН і температури. Ферментам, на противагу іншим каталізаторам, притаманна значно вища каталітична активність.

Класифікація каталізаторів за рівнем дискретності і селективності дії.

Дискретність означає, що дія або взаємодія відбувається в окремих, віддільних точках чи інтервалах. Наприклад, в хімічних реакціях, де реагенти мають дискретну дію, кожна молекула реагента реагує із певними молекулами інших реагентів, утворюючи нові хімічні сполуки.

Дискретні властивості виражені сильно в:

- а) кислотних каталізаторах в розчинах;
- б) комплексах металів в розчинах;
- в) комплексах металів.

Селективність вказує на здатність дії або речовини виявляти відповідність до певних умов, факторів або об'єктів. У каталізі селективність може вказувати на здатність каталізатора сприяти лише певним реакціям чи продуктам реакції.

Селективні ефекти виражені сильно в:

- а) масивних металах;
- б) твердих розчинах (сплавах).

Селективні ефекти виражені слабше в:

- а) напівпровідникових оксидах;
- б) солях металів в кристалічному стані (збільшуються в напрямку $\rightarrow \text{HgCl}_2, \text{MoS}_2, \text{PdCl}_2, \text{CuCl}$).

Класифікація за специфікою електронної побудови

1. d-каталізатори — каталізатори з урахуванням перехідних металів, які мають d-електрони і енергетично вигідні d-орбіталі.

2. s-, p-каталізатори — каталізатори, в активному центрі яких міститься елемент, що має валентні s та p-орбіталі (електрони). Метали побічних підгруп I і II груп Періодичної системи відносяться до проміжного типу. Група d-каталізаторів має безсумнівно ширший спектр каталітичної дії через більшу кількість енергетично доступних орбіталей.

Прийнятий також розподіл каталізаторів на тверді, рідкі, змішані. Змішані каталізатори відрізняються тим, що практично всі компоненти в них знаходяться в сумірній кількості і є активними відносно даної реакції.

1.4 Отруєння каталізатора

Отруєння каталізатора — це часткова або повна втрата активності під дією невеликої кількості речовин, званих контактними отрутами. Вони звичайно поступають з початковою реакційною сумішшю, яку тому необхідно ретельно очищати. Виходячи з цього, стійкість каталізатора до дії контактних отрут є найважливішим критерієм його застосування у виробництві. Втрата активності відбувається внаслідок часткового або повного виключення активної поверхні каталізатора. При отруєнні контактних мас розрізняють істинне отруєння і блокування.

На рис. 1.1 (крива 1) активність знижується до певного рівня, відповідно до концентрації отруйної домішки, а потім, при подальшому збільшенні часу отруєння t_0 , залишається незмінною. Після виключення отрути з газової суміші активність каталізатора відновлюється по кривій 2.

Активність каталізатора може зменшуватися не лише при істинному отруєнні, але і внаслідок зміни структури та характеристик, а також при механічному екрануванні поверхні каталізатора пилом або твердими речовинами, що утворюються при каталізі (блокування).

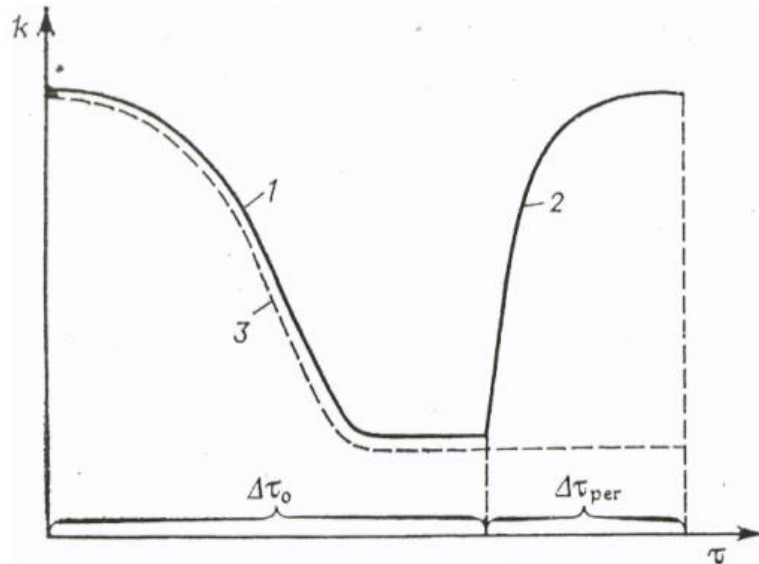


Рис. 1.1 — Зміна константи швидкості реакції в часі: 1 — при зворотному отруєнні; 2 — при відновленні активності (поступає без отрути); 3 — при необоротному отруєнні; $\Delta\tau_0$ — період отруєння, $\Delta\tau_{\text{рег}}$ — період регенерації активності

3.5. Регенерація контактних мас

Регенерація контактних мас така ж специфічна, як і їх отруєння. Шляхи відновлення активності:

- летюча отрута може бути видалена з поверхні каталізатора струмом чистого газу, рідини або підвищенням температури;
- при хімічній взаємодії з реагентами отрута може перейти в нетоксичну, слабо адсорбовану форму;
- запропоновані методи магнітної обробки каталізатора.

Наприклад, каталізатори, що втратили активність внаслідок блокування при коксоутворенні, регенерують шляхом випалення коксу киснем повітря при 550...700 °С.

Металеві контакти, нікелеві маси регенерують, промиваючи їх лугами, спиртом, кислотами і т.д. Незворотно-отруєні платинові каталізатори на силікатному носії, сріблі пемзі, БАВ, регенерують витяганням з них платини, срібла, ванадію кислотами або лугами з подальшим використанням металів.

2. ЕКОЛОГІЧНИЙ КАТАЛІЗ

Екологічний каталіз — науковий напрямок, пов'язаний із практичним використанням каталізу з метою охорони навколишнього середовища від забруднень.

2.1 Каталітичне очищення газів. Суть методу

Каталітичні методи очищення газів базуються на гетерогенному каталізі і використовуються для перетворення домішок в безпечні чи легко видалювані з газу сполуки. Процес гетерогенного каталізу протікає на поверхні твердих тіл – каталізаторів. Каталізатори повинні мати певні властивості: активність, пористу структуру, стійкість до каталізаторних отрут, механічну міцність, селективність, термостійкість, низький гідравлічний опір, мати невелику вартість.

Каталітичні реактори можуть бути з нерухомим, рухомим і псевдозрідженим шаром каталізатору. Вони працюють на принципі ідеального витіснення чи ідеального змішування.

Каталітичне очищення газів засноване на гетерогенному каталізі і служить для перетворення домішок або на нешкідливі сполуки, або на сполуки, що легко видалюються з газової суміші.

Переваги методу:

- високий ступінь очищення;
- компактність;
- невелика металоємність;
- висока продуктивність;
- легкість автоматичного керування.

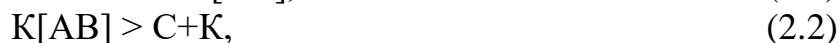
Недоліки:

- утворення нових речовин, які часто треба видаляти з газу;
- висока вартість каталізаторів.

Особливість каталітичного очищення газів полягає в тому, що очищаються великі об'єми відхідних газів з малим вмістом домішки. Крім того, в газах можуть міститися не один, а декілька шкідливих компонентів.

Суть каталітичних процесів газоочищення полягає в реалізації хімічних взаємодій, що приводять до конверсії домішок, що підлягають знешкодженню, в інші продукти в присутності спеціальних каталізаторів. Останні не викликають зміни енергетичного рівня молекул взаємодіючих речовин і зсуву рівноваги простих реакцій. Їх роль зводиться до збільшення швидкості хімічних взаємодій. Каталітичні взаємодії в гетерогенному каталізі відбуваються на межі розділу фаз конвертованої газової суміші і каталізатору. Останній забезпечує взаємодію на його поверхні конвертованих речовин з утворенням активованих комплексів у вигляді проміжних поверхневих сполук каталізатора і реагуючих речовин, що формують потім продукти каталізу, котрі звільняють поверхню каталізатора.

Схема цього явища для газової реакції $A+B \rightarrow C$ у присутності каталізатора K може бути представлена таким чином:



де $K[AB]$ – активна проміжна сполука на поверхні каталізатора.

У ряді випадків функції поверхні каталізатора полягають в зародженні реакційних ланцюгів, що розвиваються потім в об'ємі конвертованої газової фази, де здійснюється подальша конверсія цільового компоненту за гетерогенно-гомогенним механізмом.

Зміна реакційного шляху хімічної взаємодії у присутності каталізатора відповідно до вказаних механізмів приводить до пониження його енергії активації, що і виражається в прискорюючій дії каталізатора, як це витікає з рівняння Ареніуса:

$$k = k_0 \cdot \exp^{\frac{-E}{RT}}, \quad (2.3)$$

де k – константа швидкості реакції; k_0 – передекспоненціальний множник; E – енергія активації; R – газова постійна; T – абсолютна температура.

У деяких типах каталітичних взаємодій з пониженням енергії активації зменшується передекспоненціальний множник в рівнянні Ареніуса. Тому розраховане на підставі зниження значення E збільшення константи швидкості і відповідно швидкості каталітичної взаємодії дещо перевищує дійсне. У разі каталітичних взаємодій, при яких не відбувається зміна k_0 в порівнянні з тими, що не каталізують, прискорюючу дію каталізатора виражають його активністю A , що характеризується відношенням констант швидкостей реакцій, що відбуваються за участю каталізатора k_K і без нього k :

$$A = \frac{k_k}{k} = \frac{k_0}{\exp^{\frac{E_k}{RT}}} \cdot \frac{\exp^{\frac{E}{RT}}}{k_0} = \exp^{\frac{\Delta E}{RT}}, \quad (2.4)$$

де $\Delta E = E - E_k$; E_k – енергія активації реакції у присутності каталізатора.

Активність каталізатора зазвичай визначається сукупністю фізико-хімічних властивостей як самого каталізатора, так і конвертованого газового потоку. Найбільшою мірою вона залежить від температури каталітичного перетворення, структури каталізатору, вмісту в ньому промоторів, тиску, об'ємної витрати, концентрації і молекулярних мас початкових реагентів і продуктів конверсії в газовій суміші.

Активність різних каталізаторів за заданих умов конвертації певної газової суміші найпростіше можна зіставити за ступенем перетворення початкових реагентів. Оцінка активності одного каталізатора в різних умовах проведення певного каталітичного перетворення може бути виражена, наприклад,

відношенням кількості продуктів $G_{\text{п}}$, що утворюються в одиницю часу, до об'єму V , маси $G_{\text{к}}$, робочих S або питомої $S_{\text{пит}}$ поверхні катализатора:

$$A = \frac{G_{\text{п}}}{V}; \quad A = \frac{G_{\text{п}}}{G_{\text{к}}}; \quad A = \frac{G_{\text{п}}}{S}; \quad A_{\text{пит}} = \frac{G_{\text{п}}}{S_{\text{пит}} V}. \quad (2.5)$$

Гетерогенне каталітичне перетворення є складним багато-ступінчатим процесом, що включає як основні стадії: дифузію початкових реагентів з ядра газового потоку до поверхні гранул (зерен) катализатора (зовнішня дифузія); проникнення цих речовин в порах катализатора до активних центрів його внутрішньої поверхні (внутрішня дифузія); активовану адсорбцію реагентів, що протікає на поверхні катализатора з утворенням поверхневих хімічних сполук; хімічну взаємодію адсорбованих речовин з утворенням продуктів; десорбцію продуктів і їх перенесення до зовнішньої поверхні гранул катализатора (внутрішня дифузія) і потім від цієї поверхні в ядро газового потоку (зовнішня дифузія).

Швидкість такого комплексного процесу визначається швидкістю найбільш повільної, лімітуючої його стадії за умови практично миттєвого досягнення рівноваги в інших стадіях. У разі зразкової рівності швидкостей кожної стадії процесу говорять про протікання каталітичного перетворення в змішаній області.

Катализатори повинні володіти наступними властивостями:

- активністю і селективністю до компоненту, що вилучається;
- пористою структурою;
- стійкістю до катализаторних отрут;
- механічною міцністю;
- низькою температурою запалення;
- великим температурним інтервалом роботи;
- термостійкістю;
- низьким гідравлічним опором;
- мати невелику вартість.

Зазвичай катализатором є суміш декількох речовин (контактна маса): каталітично активної речовини, активатора і носія.

Каталітично активна речовина - основа катализатора. Саме вона вступає в реакцію обмінної дії. В даний час накопичений достатньо великий досвід вибору каталітично активних речовин для проведення різних процесів. Як каталітично активна речовина використовуються чисті метали, оксиди металів, а також велика кількість хімічних сполук. Каталітично активні речовини, що використовуються при очищенні газів: платинові метали, паладій, рутеній, родій, сплави, що містять нікель, хром, мідь, цинк, ванадій.

Активатори – речовини, які підвищують активність каталізаторів. При цьому самі активатори зазвичай не володіють каталітичними властивостями, але здатні підсилювати дію каталітично активних речовин. Активатори можуть підсилювати дію каталітично активних речовин в сотні і тисячі разів. Їх дія до кінця не вивчена, припускають, що вони вступають в реакцію з каталітично активною речовиною. Як активатор можуть використовуватися

найрізноманітніші речовини, вибір яких здійснюється найчастіше емпіричним шляхом.

Носії – основа, на яку наноситься каталізатор. У ряді випадків вони можуть робити вплив на активність і селективність каталізаторів. Як носії найчастіше використовують інертні пористі речовини, що володіють розвиненою поверхнею: силікагелі, алюмосилікати, цеоліти і так далі.

Як контактну масу найчастіше використовують:

1. Активний металевий каталізатор на металевому носії. Наприклад, каталізатор – платина або інший благородний метал – разом з активаторами наносять на стружку з нікелевого сплаву. Розроблені спеціальні каталізатори для селективних реакцій. Звичайна каталітична установка є неглибокою матрицею, хоча для деяких операцій використовуються циліндричні патрони.

2. Активний металевий каталізатор на носії з оксиду металу. Наприклад, тонкий шар металу платинової групи наносять на носій – обпалений α -оксид алюмінію або фосфор (типу свічки). Носій виготовляють у вигляді циліндричних гранул, розташованих рядами, зміщеними по відношенню один до одного.

Каталізатором може бути також γ -оксид алюмінію з великою питомою поверхнею і платиновим покриттям. До цієї ж групи відноситься паладієвий каталізатор на носії з оксиду алюмінію.

3. Активний каталізатор – оксид металу на підкладці з оксиду металу. Активні оксиди (наприклад, CuO), що володіють високою питомою поверхнею, можуть бути нанесені на носій з оксиду металу (наприклад, на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Така система володіє наступними перевагами: вона здатна витримати високі температури; у її склад входять дешеві матеріали (у порівнянні з каталізаторами з благородних металів); вона може бути виготовлена у вигляді стрижнів або пігулок.

До цієї категорії відносять також каталізатори, що цілком складаються з активного матеріалу, включаючи і носій; такі каталізатори називають іноді «безпідкладочні». До їх числа відносять суміш оксидів міді і марганцю («Гопкаліт»), що забезпечує повне згорання вуглеводнів при 300-400 °С, за винятком метану (30% при 400 °С).

4. Активний оксид металу на металевому носії. Наприклад, каталітична система, що є металевим дротом як носієм. У процесах очищення газів такі системи практично не використовуються.

В даний час розробляються комплексні каталізатори, що володіють активністю до декількох реакцій (при знешкодженні декількох шкідливих речовин).

Температура, яка необхідна для початку каталітичної реакції (температура запалення), залежить від присутніх в газі речовин і типу каталізатора. Для деяких речовин температура запалення приведена в табл. 2.1.

Найважливішою вимогою до каталізаторів, що використовуються в очищенні газів, є стійкість до каталітичних отрут.

Таблиця 2.1 – Температура запалення каталізаторів при каталітичному окисненні.

Забруднююча речовина в газах, що очищаються	Температура каталітичного окиснення °С
Альдегіди, антрацени, пари масла, вуглеводні	320-370
Водень, оксид вуглецю, метан, вуглець	650-980
Оксид вуглецю, вуглеводні	340-450
Парафіни, пари масел	320-370
Водень, метан, оксид вуглецю, формальдегід	340
Розчинники, смоли	260-400
Фенол	320-430
Маленова і фталева кислоти, нафтахінони, оксид вуглецю, формальдегід	320-340
Вуглеводні	260-650
Розчинники	320
Вуглеводні	320-370
Розчинники, лаки	320-370

Розглянемо дію основних каталітичних отрут на каталізатори при очищенні викидів.

Фосфорорганічні сполуки, що зустрічаються в аерозолях, що утворюються мастилами, при окисненні дають фосфорну кислоту, яка покриває каталізатор тонким дезактивуєчим шаром.

Важкі метали – свинець і миш'як – діють подібно до фосфатів, утворюючи тонкі дезактивуєчі плівки. Дезактивація і засмічення каталізатора можуть бути обумовлені присутністю пилу в очищеному газі.

Якщо цей пил вогнетривкий (оксиди алюмінію, кремнію і заліза), його дезактивуєчі дія може бути постійною; якщо не відбулося спікання, фільтрувальні елементи можуть бути очищені і активність каталізатора частково відновиться.

Тимчасова втрата активності може бути викликана відкладенням дрібного вугільного пилу і сажі унаслідок неповного згорання. В цьому випадку вугілля випадає з каталізатора при короткочасному підвищенні температури до 350 °С.

2.2 Конструкція каталітичних реакторів

Вимоги до конструкції:

- висока продуктивність;
- забезпечення безперервності процесу при оптимальних технологічних режимах;
- легкість в керуванні;
- можливість автоматизації;
- малий гідравлічний опір;
- доступність завантаження і вивантаження каталізатора;
- наявність пристрою для підігріву газових сумішей і рекуперації тепла;
- невелика металоємність, доступність монтажу, ремонту і транспортування.

За способом взаємодії газів з каталізатором апарати розділяються на 3 групи:

1. *Каталітичні реактори з фільтруючим шаром каталізатору.* До апаратів з фільтруючим шаром відносяться ємнісні, трубчаті і полицні апарати, принцип дії яких заснований на фільтрації газу через шар нерухомого каталізатора (рис. 2.1). На цьому принципі заснована робота більшості контактних апаратів. Причому каталізатор може знаходитися у вигляді металевих сіток, натягнутих за ходом руху газу, трубчатих контактних апаратів або у вигляді твердих тіл різної форми, що розташовуються на перфорованих ґратах. Переваги таких апаратів – простота конструкції. До недоліків слід віднести відсутність теплообміну, що дозволяє проводити в них тільки ті реакції, які супроводжуються невеликими тепловими ефектами.

Для повноти протікання процесу в одному апараті може бути встановлено декілька шарів контактної маси. Багатошарові контактні апарати найчастіше встановлюють, коли є необхідність піддавати очищений газ додатковій обробці (нагріванню, охолодженню і т. д.). Це дозволяє вести процес при оптимальному температурному режимі на кожній полиці.

Залежно від функціонального призначення контактні апарати з фільтруючим шаром каталізатора мають декілька варіантів конструктивного оформлення: реактори каталітичні з твердим каталізатором, розміщеним в окремому корпусі (тип К); реактори каталітичні, в яких у загальному корпусі розміщені контактний вузол і підігрівач (тип ТК); реактори терموкаталітичні, в яких в загальному корпусі розміщені контактний вузол і рекуператор тепла (тип КВ); реактори каталітичні, в яких у загальному корпусі розміщені підігрівач, контактний вузол і рекуператор тепла (тип ТКВ). Найбільш перспективними є апарати ТКВ, які максимально відповідають екологічним вимогам.

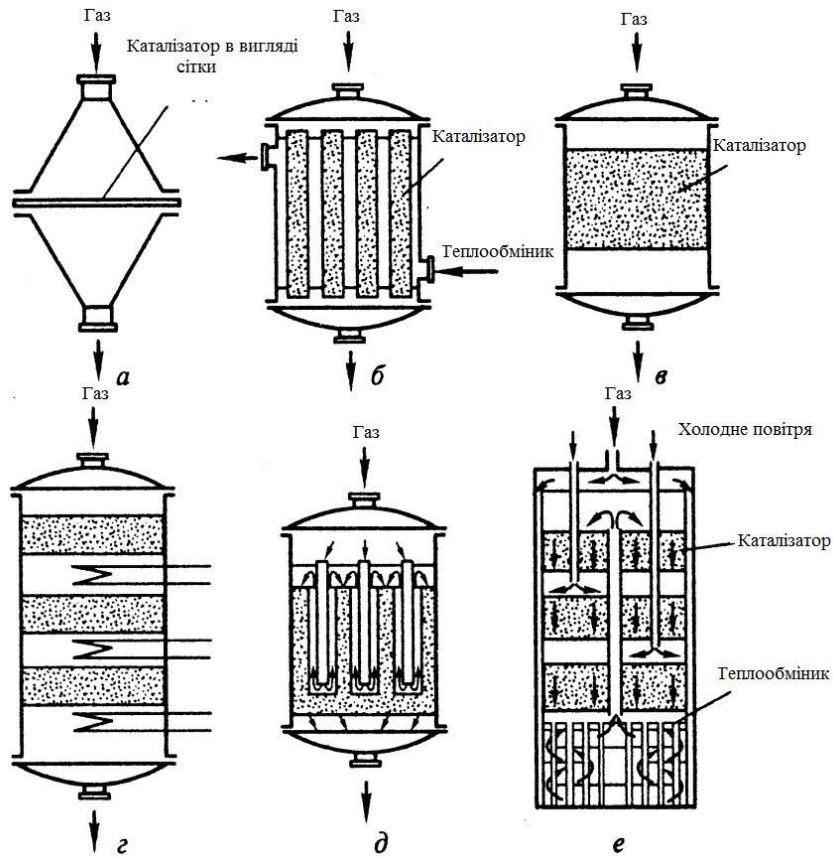


Рис. 2.1 – Схеми контактних апаратів з фільтруючим шаром каталізатора.
 а – контактний апарат з каталізатором у вигляді сіток; б – трубчатий контактний апарат; в – контактний апарат з перфорованими ґратами; г – багат шаровий контактний апарат; д – контактний апарат з трубками Фільда; е – контактний апарат з теплообмінником.

Наприклад, термокаталітичний допалювач конструкції Гіпрогазочистка (рис. 2.2).

Газ, що містить шкідливі домішки, підігрівається очищеними газами в теплообміннику-рекуператорі. Потім змішується з топковими газами, що утворюються при спалюванні палива в пальниках, після чого відбувається знешкодження на поверхні каталізатора.

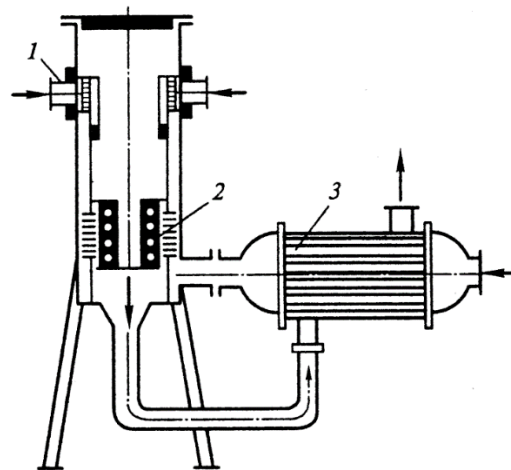


Рис. 2.2 – Каталітичний допалювач конструкції Гіпрогазочистка:
 1 – пальник; 2 – шар каталізатору; 3 – теплообмінник-рекуператор.

Недоліком апаратів з фільтруючим шаром є можливість засмічення каталізатора твердими частками. В цьому випадку можуть бути використані трубчаті реактори з нанесеними на внутрішню поверхню трубок каталізаторами.

Для відведення (підведення) тепла з реакторів з нерухомих шаром використовують теплообмінники, розташовані поза шарами каталізатора.

2. *Каталітичні реактори із завислим шаром каталізатора.* Недоліком фільтруючого шару є наявність зон, погано омиваних газом в місцях зіткнення гранул каталізатора. Для усунення цих недоліків використовують киплячий шар (рис. 2.3), в якому кожна гранула каталізатора інтенсивно з усіх боків стикається з газом, що інтенсифікує процес очищення.

Перевагою таких апаратів є також хороша теплопровідність шару, можливість механізувати і інтенсифікувати процес завантаження і вивантаження каталізатора, неможливість локального перегріву або переохолодження, можливість використання дрібного каталізатора (у фільтруючому шарі дрібнозернистий каталізатор не використовується через підвищений опір і нерівномірності температурного шару).

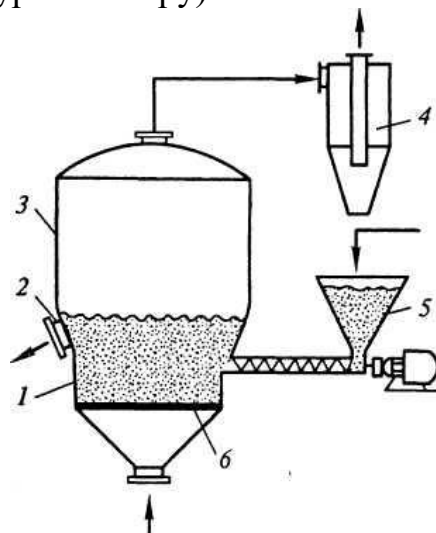


Рис. 2.3 – Каталітичний реактор з киплячим шаром каталізатора:

1 – циліндрична частина корпусу; 2 – зернистий каталізатор; 3 – верхня частина корпусу; 4 – циклон; 5 – шнековий пристрій; 6 – газорозподільні ґрати.

До недоліків завислого шару слід віднести стирання і винесення пилоподібного каталізатора з апарату, що вимагає установки пиловловлюючого апарату і пред'являє підвищені вимоги до міцності каталізаторів, а також неможливість здійснення протитечії, що знижує рушійну силу процесу. Перераховані недоліки не є визначальними і більшість з них може бути повністю або частково усунені.

Для впорядкованого перемішування твердої фази в киплячому шарі іноді вводять механічні мішалки, що сприяє усереднюванню часу перебування частинок в апараті.

Для збільшення ступеню очищення газів використовують багатополічні апарати з киплячим шаром.

Для відведення (підведення) тепла з реакторів із завислим шаром використовують теплообмінники, розташовані усередині шарів каталізатора.

3. *Каталітичні реактори з пилоподібним каталізатором.* У апаратах з пилоподібним каталізатором подрібнений каталізатор розпилюють в робочу зону за допомогою спеціальних сопел (рис. 2.4). Цим досягається повніше використання реакційного об'єму. Реакція протікає в той момент, коли частинки каталізатора знаходяться у польоті.

Зазвичай процеси каталітичного відновлення і окиснення розглядають окремо.

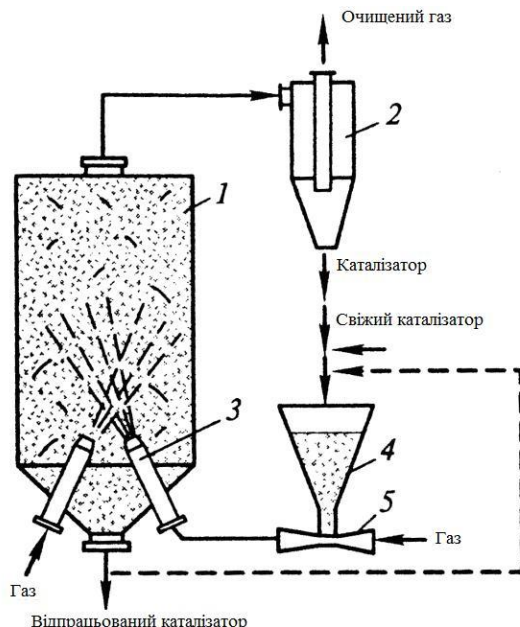


Рис. 2.4 – Каталітичний реактор з пилоподібним реактором
1 – циліндричний корпус; 2 – циклон; 3 – сопло; 4 – бункер;
5 – ежекторний пристрій.

Каталітичне окиснення використовують для видалення оксиду сірки (IV) з димових газів, очищення викидів від оксиду вуглецю (II), органічних речовин, а каталітичне відновлення – для знешкодження газів від оксидів азоту.

Після каталітичного окиснення газу направляють на подальшу переробку, наприклад, абсорбцію, з отриманням готового продукту. Для деяких газів ця стадія не передбачена, оскільки забруднювач перетворюється на нешкідливу сполуку.

3 ЗАСТОСУВАННЯ КАТАЛІЗУ ДЛЯ ОЧИСТКИ ПРОМИСЛОВИХ ГАЗІВ

3.1 Застосування каталізу для очистки викидних газів від оксидів азоту

Головними джерелами забруднення повітряного басейну шкідливими викидами є автотранспорт, теплоенергетика і металургійна промисловість. На долю підприємств галузей хімічної промисловості приходиться приблизно 6 % загальної кількості промислових викидів.

Вміст оксидів азоту в викидних газах до концентрацій, які відповідають санітарним вимогам, можна понизити, якщо застосувати спеціальні методи очистки, наприклад, сорбційне поглинання чи каталітичне перетворення.

Одним із розповсюджених абсорбційних способів є лугове поглинання оксидів азоту. В якості поглиначів використовується розчин соди, вапняне молоко, водна суспензія оксидів магнію. Адсорбційну очистку частіше всього проводять на силікагелях, активованому вугіллі, цеолітах. Сорбційні методи мають суттєві недоліки, такі як: неповна очистка, невисока потужність, необхідність регенерації сорбентів, складнощі в автоматизації виробництва.

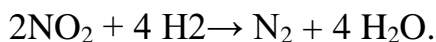
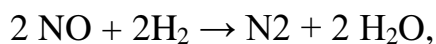
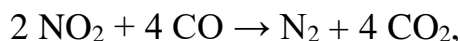
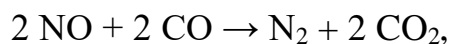
Високотемпературне каталітичне відновлення оксидів азоту. Процес відбувається при контакті нітрозних газів з газами-відновниками на поверхні каталізаторів.

Як каталізатори використовують метали платинової групи (паладій, рутеній, платина, родій) або дешевші, але менш ефективні і стабільні в експлуатації склади, що включають нікель, хром, мідь, цинк, ванадій, церій і інші елементи. З метою збільшення поверхні контакту їх наносять на пористі або непористі матеріали (кераміка, оксид алюмінію, силікагель, металеві стрічки і тому подібне) різної форми. Відновниками є метан, природний, коксовий або нафтовий газ, оксид вуглецю, водень або азотоводнева суміш.

Ефективність знешкодження NO_x залежить, перш за все, від активності каталізатора. Зокрема, каталізатори на основі платинових металів при об'ємних швидкостях газу (2-12)·10⁴ год⁻¹ дозволяють досягати залишкового вмісту NO_x - 5·10⁻⁴-5·10⁻²% (об.).

Відхідні нітрозні гази азотнокислотних виробництв, зазвичай необхідно нагрівати від 30-35°C до температури запалення каталізатора. Остання залежить від природи використовуваного відновника: 450-480°C – для метану, 350°C – для пропану і бутану, 150-200°C – для водню і оксиду вуглецю.

Суть протікаючих відновних процесів виражається наступними реакціями:



Нагрівання і відновлення нітрозних газів проводять шляхом їх змішування з газом-відновником і спалювання суміші, що утворюється, над шаром каталізатора. До недавня на практиці зазвичай використовували природний газ зважаючи на його доступність. Не дивлячись на те, що всі процеси відновлення NO_x екзотермічні, нагрів реакційної суміші відбувається в основному за рахунок реакції відновника з киснем, оскільки вміст останнього в нітрозних газах у багато разів перевищує концентрацію в них NO_x . В процесі відновлення температура газу швидко зростає до 700°C і більше, тому виникає необхідність використання термостійких каталізаторів або відновників з низькою температурою запалення або проведення ступінчатого контакту з проміжним охолодженням газового потоку.

Діючі технологічні схеми знешкодження відхідних газів розрізняються в основному способами підведення тепла до оброблюваних газових потоків, вживаними каталізаторами, і прийомами утилізації енергетичного потенціалу знешкоджуваних газів.

Схема високотемпературного каталітичного відновлення NO_x у виробництві азотної кислоти представлена на рис. 2.1. Гази, що відходять, містять, у % (об.): NO_x – 0,05-0,1; N_2 – 96,0-96,2; O_2 – 2,2-3,0 і деяку кількість парів, що захоплюються з абсорбційної колони азотної кислоти.

Для знешкодження нітрозні відхідні гази подають в підігрівач-сепаратор, де їх очищають від парів кислоти і нагрівають до 50°C теплом технологічних нітрозних газів, потім нагрівають до $110\text{-}135^\circ\text{C}$ в теплообміннику, після чого змішують з гарячими топковими газами, отримуючи газову суміш при температурі $390\text{-}500^\circ\text{C}$. У цю суміш вводять природний газ з таким розрахунком, щоб відношення CH_4 : O_2 складало 0,55-0,6. Отриману суміш направляють в реактор, де на паладійвмісному каталізаторі спалюють водневміщуючі компоненти природного газу і відновлюють NO_x до елементного азоту. Цей процес проводять при $700\text{-}730^\circ\text{C}$ під тиском $(4,5\text{-}5,7)\cdot 10^5$ Па. Знешкоджені нітрозні гази з реактора направляють в турбіну де рекуперують їх енергію, отримуючи на виході розширені гази при $390\text{-}410^\circ\text{C}$, які подають в котел-утилізатор для отримання перегрітої пари з температурою 230°C і тиском $13\cdot 10^5$ Па. Температура газу при цьому знижується до 185°C , після чого гази викидають в атмосферу через вихлопну 150-метрову трубу. У їх складі міститься, у % (об.): NO_x – 0,005-0,01; CO – 0,13; CH_4 – 0,4; O_2 – 0,15.

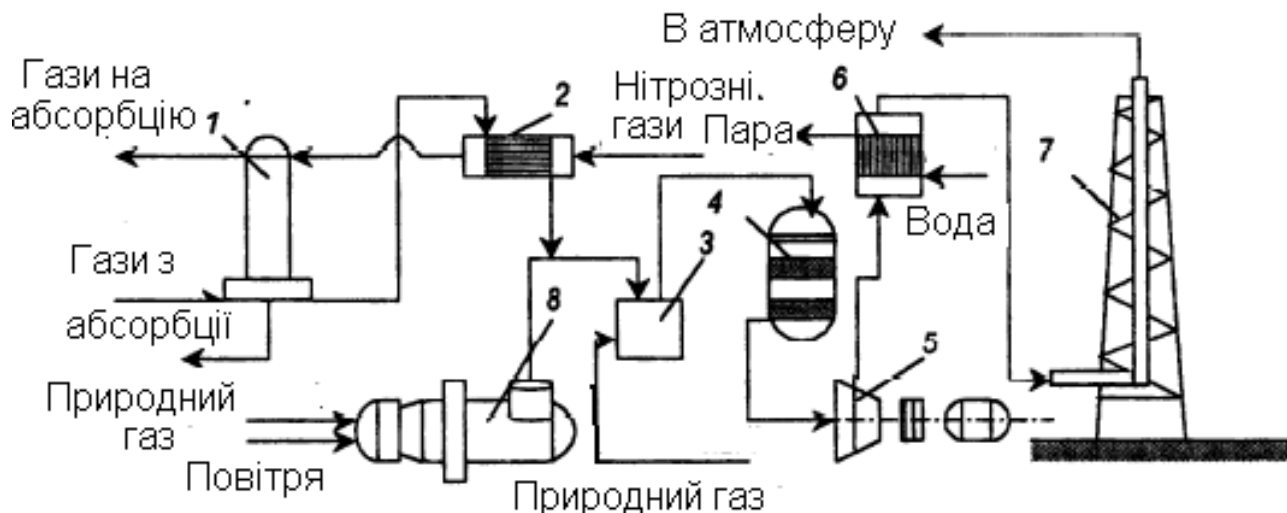


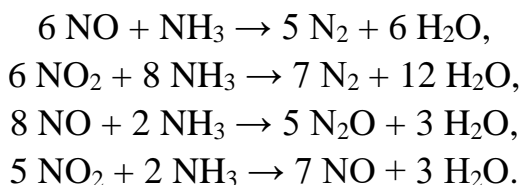
Рис. 3.1 – Схема високотемпературного каталітичного відновлення NO_x у виробництві азотної кислоти під тиском 0,73 МПа:

1 – підігрівач-сепаратор; 2 – теплообмінник; 3 – змішувач; 4 – реактор; 5 – рекупераційна турбіна; 6 – котел-утилізатор; 7 – вихлопна труба; 8 – топка.

Витрата метану на каталітичне очищення вихлопних газів азотокислотних цехів складає 120-130 м³ на 1 т продукційної кислоти у вигляді моногідрату, втрати паладію - до 0,05 г/т HNO_3 .

Процеси високотемпературного каталітичного відновлення оксидів азоту забезпечують високий ступінь їх знешкодження. Разом з тим вони характеризуються і рядом істотних недоліків, серед яких значні витрати газів-відновників, необхідність очищення конвертованих газів від утвореного оксиду вуглецю, вміст якого складає 0,1-0,15%, можливість використання тільки низькоконцентрованих газів (до 0,5% NO_x і до 4-5% O_2).

Селективне каталітичне відновлення оксидів азоту. Цей процес вигідно відрізняється від високотемпературного тим, що протікає в основному вибірково: відновник (як правило, аміак) реагує переважно з NO_x і майже не взаємодіє з киснем, що знаходиться в нітрозних газах, у зв'язку з чим його витрачають в кількостях, еквівалентних вмісту в знешкоджуваних газах оксидів азоту або вище стехіометрії на 10-50% з метою повнішого протікання наступних екзотермічних реакцій:

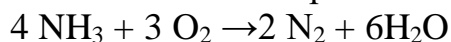


Таким чином, нешкідливі продукти реакцій (азот і вода) є ще однією вигідною відмінністю цього методу. Присутність кисню у відхідних газах сприяє реалізації каталітичного відновлення, реакції прискорюються, і процес йде таким чином:



Селективне каталітичне відновлення відбувається при відносно низьких температурах (180-360°C) з виділенням невеликих кількостей тепла. Внаслідок цього температура конвертованих газів збільшується в зоні каталізу лише на 10-20°C.

При надлишку аміаку його основна кількість окиснюється окисляється присутнім в нітрозних газах киснем за екзотермічною реакцією:



Процес достатньо простий за апаратурним оформленням і запроваджений у виробництвах азотної кислоти під тиском 0,63 МПа. Відхідні нітрозні гази таких виробництв, містять до 0,2% (об.) $\text{NO} + \text{NO}_2$. Технологічна схема процесу представлена на рис. 2.2.

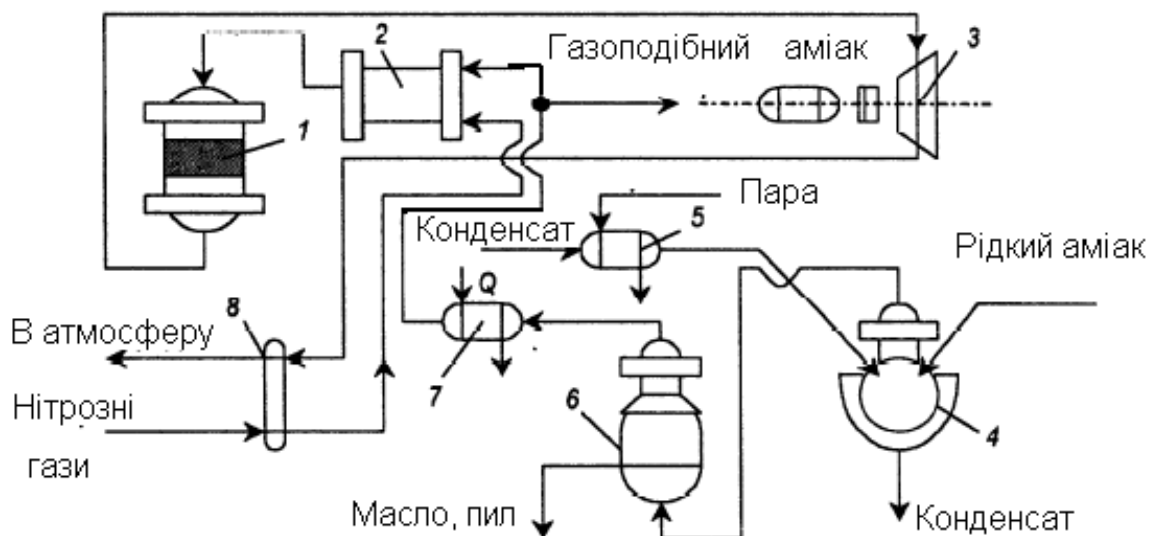


Рис. 3.2. – Схема каталітичного очищення газів від оксидів азоту у виробництві слабкої азотної кислоти під тиском 0,63 МПа:

1 – реактор; 2 – змішувач; 3 – рекупераційна турбіна; 4 – випаровувач; 5, 7, 8 – підігрівачі; 6 – фільтр.

Нітрозні гази при 20-30°C подають в підігрівач, де їх нагрівають до 240-280°C і направляють в змішувач. Рідкий аміак, що подається в установку, випаровують нагрітим конденсатом. Пери аміаку, що утворюються, при тиску $(3,5-3,7) \cdot 10^5$ Па очищають у фільтрі, нагрівають до 120°C і змішують з нагрітими нітрозними газами, регулюючи відношення $\text{NH}_3:\text{NO}_x$ на рівні (1,2-1,3):1. Отриману суміш направляють в реактор, де на алюмо-ванадієвому каталізаторі АВК-10 йде відновлення оксидів азоту аміаком. Знешкоджені нітрозні гази при 300°C після реактора з метою використання їх енергії подають на турбіну рекуперації, звідки їх направляють в підігрівач, після якого при 150-170°C викидають в атмосферу. Через можливість утворення в системі амонійних солей передбачають періодичну зупинку і пропарювання турбіни насиченою парою низького тиску.

Такий процес забезпечує знешкодження нітрозних газів не менше ніж на 96%. Вміст суми NO і NO_2 в знешкоджених газах не перевищує 0,01% (об.), NH_3 – до 0,015% (об.). При цьому на 1 т азотної кислоти (з розрахунку на 100% HNO_3) витрачають 6,12 кг рідкого аміаку, 16,7-10⁻³ кг каталізатора, 4,03 кг насиченої водяної пари, 52,3 кг парового конденсату, $1,1 \cdot 10^{-4}$ м³ свіжої води і $9 \cdot 10^{-4}$ кВт-год електроенергії.

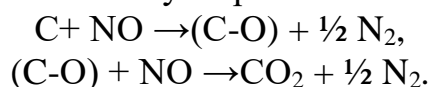
Як ефективні каталізатори при відновленні нітрозних газів, що містять 1-30% NO_x, аміаком можуть бути використані цеоліти. Адсорбція на них NH₃ і NO_x прискорює їх взаємодію, забезпечуючи при 330-480°C високу ефективність процесу знешкодження оксидів азоту.

Процеси селективного каталітичного відновлення NO_x використовують також для обробки нітрозних газів, що містять пил, і оксид сірки (IV). В цьому випадку можлива організація процесу в двох варіантах: з попереднім очищенням відхідних газів, від пилу і SO₂ і з подальшим їх нагрівом (обробка низькотемпературних газових викидів агломераційних машин, коксових печей і деяких інших агрегатів) або без нього у разі достатнього для здійснення каталітичної взаємодії температурного потенціалу (400°C) газів, що підлягають знешкодженню (очищення відхідних газів котельних агрегатів, нагрівальних печей).

Очищення нітрозних відхідних газів, що не містять пил і SO₂, зазвичай проводять при об'ємних швидкостях (3-9)·10³ год⁻¹, температурі в реакторі 220-400°C і молярному відношенні NH₃:NO в межах 0,8-1,3 залежно від використовуваного каталізатора. Обробку газів, що містять SO₂ і пил, ведуть при таких же об'ємних швидкостях, температурі 350-400°C і відношенні NH₃:NO_x=0,8-1,2. Як каталізатори в першому випадку використовують оксиди заліза, міді, ванадію, хрому, нанесені на оксид алюмінію. Останній взаємодіє з оксидами сірки, унаслідок чого активність каталізатора зменшується. Тому в другому випадку носій замінюють на оксид титану (IV) або використовують каталізатори, що складаються тільки з оксидів рідкісних металів.

Вартість каталізаторів досягає 20-30% всіх витрат на знешкодження нітрозних газів, тому питанню розробки стійких до отруєнь і дешевих каталізаторів із тривалим терміном експлуатації постійно приділяється велика увага.

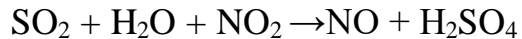
Розкладання оксидів азоту гетерогенними відновниками. При високих температурах (500-1300°C) дефіксація азоту у відхідних газах може бути проведена на твердих вуглецьмісних матеріалах, зокрема, на вугіллі, коксі, графіті. У таких процесах вуглець виконує функції як каталізатора, так і палива. Каталітична дія вуглецю пов'язана з утворенням комплексів вуглець-кисень:



Проте порівняно швидка втрата активності такими каталізаторами призводить до того, що розкладання оксидів азоту, особливо в початковому інтервалі вказаної температурної області, відбувається неповно. У зв'язку з цим з метою збільшення ступеня розкладання NO_x запропоновано, наприклад, вводити в графіт карбонат натрію. Із збільшенням температури ступінь і швидкість процесу відновлення зростають: при 800°C ступінь відновлення NO_x при використанні коксу може досягати 96%, а при 1000°C наближається до 100%. Високі температури таких процесів нега-тивно позначаються на їх техніко-економічних показниках, хоча значна частина енергетичного потенціалу знешкоджуваних газів може бути використана.

3.2 Каталітичне очищення газів від оксиду сірки (IV)

Розроблена технологія каталітичного очищення відхідних газів від оксиду сірки (IV) заснована на принципі окиснення SO_2 в SO_3 котрий використовується у виробництві сірчаної кислоти нітрозним (баштовим) або контактним методами. У першому випадку в димові газі спалювання палива, що містять оксид сірки (IV) і оксиди азоту додатково вводять NO_2 , що забезпечує (при температурах біля 140°C і відношенні $\text{NO}_2:\text{SO}_2 \geq 2:1$) протікання реакції:



Концентрація сірчаної кислоти, що утворюється, така, що за даних умов вона знаходиться в пароподібному стані. Димові газі, що містять пари сірчаної кислоти, поступають на стадію окиснення NO в N_2O_3 введеним в них киснем повітря, а потім з них відмивають пари H_2SO_4 і N_2O_3 80%-ю сірчаною кислотою, що завершує очищення газів і приводить до утворення нітрозилсірчаної кислоти. Продуваючи останню повітрям з неї виділяють NO_2 з утворенням H_2SO_4 , основну частину якої повертають на відмивання димових газів, а її надлишок, еквівалентний кислоті що утворилася з SO_2 , який містився в газах, відводять як товарний продукт. Певну частину продувального повітря, що містить NO_2 , вводять в димові газі, що поступають на очищення, а іншу його частину контактують з водою з метою отримання HNO_3 . Газі азотокислотного виробництва які містять NO , змішують з димовими газами, що підлягають очищенню. Описана технологія при обробці димових газів, що містять близько 0,3% SO_2 , 0,01% SO_3 і приблизно 0,06% NO_x , забезпечує 95% очищення від оксидів сірки і 75%-е видалення NO_x з отриманням 80% сірчаної кислоти і 50% азотної кислоти.

Відповідно до другого методу димові газі, на 99% звільнені від легкого попелу, при 450°C подають в реактор, в якому на ванадієвому каталізаторі SO_2 окиснюють в SO_3 присутнім в газах киснем. Конвертовані газі охолоджують до 230°C , промивають в абсорбері сірчаною кислотою і після уловлювання у волокнистому фільтрі сірчаноокислотного туману викидають в атмосферу через димар. Продуктом процесу газоочищення є сірчана кислота середньою концентрацією 80%.

У іншому варіанті цього методу в конвертовані на ванадієвому каталізаторі димові газі вводять аміак. Аерозоль сульфату амонію, що утворюється при цьому, видаляють з газів в електрофільтрі, направляючи знешкоджений газовий потік в димар.

3.3 Каталітичне очищення газів від органічних речовин

Присутні в технологічних відхідних газах і вентиляційних викидах багатьох виробництв токсичні пари органічних речовин в більшості випадків піддають деструктивній каталітичній обробці. Каталізатори для таких процесів готують на основі міді, хрому, кобальту, марганцю, нікелю, платини, паладію і інших металів. В окремих випадках використовують деякі природні матеріали (боксити, цеоліти).

Серед каталізаторів умовно розрізняють:

суцільнометалеві – метали платинової групи або неблагородні метали, нанесені на стрічки, сітки, спіралі або листи з неіржавіючої сталі;

змішані – включають метали платинової групи і оксиди неблагородних металів, нанесені на оксид алюмінію, неіржавіючу сталь або інші метали;

керамічні – складаються з металів платинової групи або оксидів неблагородних металів, нанесених на керамічну основу у вигляді комірок або ґрат;

насипні – готуються у вигляді гранул або пігулок різної форми з оксиду алюмінію з нанесеними на нього металами платинової групи або оксидами неблагородних металів, а також у вигляді зерен оксидів неблагородних металів.

Зазвичай нанесені на металеві носії каталізатори мають деякі переваги перед іншими типами каталізаторів. Вони відрізняються великими значеннями термостабільності і періодом експлуатації близько 1 року і більше, високими зносостійкістю і міцністю, розвиненою поверхнею і зниженою насипною щільністю, їх регенерація не представляє істотних труднощів. Ці показники суцільнометалевих каталізаторів (особливо тих, які містять платину) з малим гідравлічним опором (до 196–245 Па) обумовлюють широку поширеність і перспективність їх використання для обробки досить значних об'ємів газових викидів, що містять пари розчинників, фенолів і інших токсичних органічних речовин.

Простіші і дешевші у виготовленні каталізатори на основі кераміки. Вони також характеризуються низьким гідравлічним опором, володіють, як правило, меншою насипною щільністю, зберігають активність при знешкодженні запилених потоків, проте є менш термостабільними, ніж суцільнометалеві каталізатори. Найактивніші серед них каталізатори, які містять платину і паладій.

Насипні каталізатори найчастіше готують на носії (активний оксид алюмінію). Значна величина його поверхні обумовлює можливість приготування високоактивних (особливо при використанні платини) і термостійких каталізаторів. Проте значний гідравлічний опір, невисока механічна міцність і пов'язаний з нею відносно короткий період експлуатації (іноді до трьох місяців) представляють істотні недоліки цих каталізаторів.

Установки каталітичного очищення газових викидів від парів органічних речовин, що використовуються в промисловій практиці, розрізняються конструкцією контактних апаратів, способами підвищення до необхідного рівня температури газових потоків, використовуваними каталізаторами, прийомами рекуперації тепла, наявністю рециркуляції знешкоджених газів.

Типовою є схема установки каталітичного знешкодження відхідних газів, у виробництві плівки, показана на рис. 3.3. У газових викидах цих виробництв, що поступають з камер сушки плівки, присутні пари гасу (100-1000 мг/м³), уайт-спіриту (до 200 мг/м³) і ряду органічних сполук.

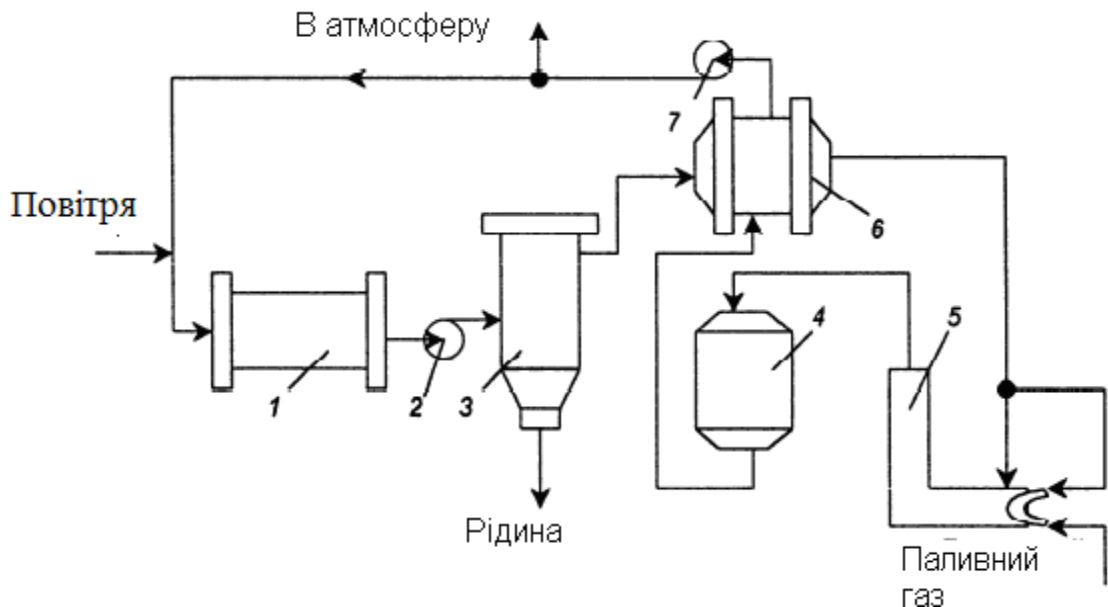


Рис.3.3 – Схема установки каталітичного допалення відхідних газів
 1 – сушильна камера; 2, 7 – вентилятор; 3 – бризковідбійник; 4 – теплообмінник; 5 – підігрівач; 6 – реактор.

Гази, що відходять з сушильного агрегату, при 80-200°C вентилятором через бризковідбійник подають в теплообмінник для попереднього підігріву теплом конвертованих газів до 200-220°C, а потім в підігрівач, де їх температуру збільшують до 250-327°C за рахунок тепла димових газів, що отримуються спалюванням газоподібного палива. Для спалювання використовують кисень, що міститься в газах, які очищаються. Спалювання органічних домішок до CO_2 і H_2O проводять в реакторі на каталізаторі. Конвертовані гази з реактора через теплообмінник вентилятором повертають в сушильний агрегат. З метою компенсації втрат кисню і доведення температури знешкоджуваних газів до рівня, відповідного умовам сушки плівки (120-170°C), перед надходженням в сушильний агрегат їх розбавляють повітрям. Частину очищених газів скидають в атмосферу. При використанні алюмоплатинового каталізатора повне очищення при об'ємній швидкості 40 тис. год⁻¹ досягається при 290°C. Для забезпечення того ж ефекту при об'ємній швидкості газу 60 тис. год⁻¹ необхідна вища температура (350°C)

Простішими за технологічною компоновкою є схеми каталітичного знешкодження з незамкнутими циклами відповідних газових потоків .

Каталітичне очищення газів від сіркоорганічних сполук полягає в окисненні або гідруванні останніх у присутності контактних мас при підвищених температурах. Каталітичне окиснення проводять киснем з утворенням кисневих сполук сірки, очищення від яких є легшим завданням. Каталітичне гідрування використовують тоді, коли очищенню підлягають гази, які містять органічні сполуки сірки (сірковуглець, тіофени, дисульфіди), повне видалення яких не забезпечується при використанні поглиначів. Воно засноване на контакті сіркоорганічних компонентів газів з воднем або водяною паром при 300-500°C на каталізаторах з утворенням сірководню, що видаляється потім з конвертованих газів звичайними методами. Як каталізатори процесів гідрування сіркоорганічних сполук воднем використовують контактні маси на основі

оксидів Fe, Co, Ni, Mo, Cu, Zn, серед яких найпоширенішими є кобальт-молібденові (до 5% CoO і 15% MoO₃) і нікель-молібденові (до 10% NiO і 10% MoO₃). Вони наносяться на оксид алюмінію або алюмо-силікатні матеріали. При гідруванні водяною парою (гідроліз, конверсія сіркоорганічних сполук) використовують каталізатори, що містять як головний компонент оксид заліза. Ступінь перетворення досягає зазвичай 90-99,9%.

3.4 Каталітичне очищення газів від оксиду вуглецю (II)

Каталітичне окиснення є найраціональнішим методом знешкодження газів від оксиду вуглецю (II). Проте разом з оксидом вуглецю (II) залежно від умов конкретного виробництва в газах можуть міститися і інші токсичні компоненти: оксид сірки (IV), оксиди азоту, пари різних вуглеводнів. Крім того, в них зазвичай присутні оксид вуглецю (IV), кисень, азот, пари води і часто механічні домішки у вигляді різного пилу. Деякі з цих домішок можуть бути отрутами для каталізаторів.

Для окиснення оксиду вуглецю використовують марганцеві, мідно-хромові і каталізатори, що містять метали платинової групи. Залежно від складу відхідних газів, в промисловості застосовують різні технологічні схеми очищення.

На рис. 3.4, а представлена схема установки каталітичного знешкодження відхідних газів у виробництві нітрилу акрилової кислоти. При синтезі цього продукту на основі аміаку і пропілену технологічні гази відмивають від нітрилу акрилової кислоти водою. Гази, що надходять зі стадії абсорбції містять, у % (об): оксиду вуглецю – 2,3; пропілену – 0,5; пропану – 0,04; кисню – до 3,0; інертні гази – усе інше.

Для очищення їх подають в топку-підігрівач, де нагрівають до 220–250°C (залежно від типу каталізатора) шляхом спалювання паливного газу в повітрі, що нагнітається повітродувкою. Витрата повітря розрахована не тільки на спалювання паливного газу, але і на подальше каталітичне окиснення оксиду вуглецю і вуглеводнів. Суміш топкових відхідних газів з повітрям направляють в реактор, що працює в адіабатичних умовах. Використовується кульковий каталізатор ШПК-2, що містить 0,2% платини, нанесеної на оксид алюмінію. Ступінь очищення досягає 98-99%. Реакції окиснення, що відбуваються на каталізаторі, екзотермічні. Це призводить до сильного розігрівання продуктів каталізу. Конвертовані гази при температурі до 700°C передають в котел-утилізатор, що забезпечує виробництво перегрітої до 380°C водяної пари під тиском 4 МПа. Знешкоджені гази, що виходять з котла-утилізатора, при температурі біля 200°C димосмоком через димову трубу евакуюють в атмосферу.

При обробці 60 тис м³/год відхідних газів витрата електроенергії складає 500 кВт, виробляється 26,5 т/год пари.

Для санітарного очищення промислових викидів від оксиду вуглецю і парів органічних забруднень розроблена інша установка, схема якої представлена на рис. 3.4, б.

Відхідні гази сушильних печей ліній лакування окрім CO містять етилцелюлозу, етанол, ксилол і інші компоненти. Відцентровим вентилятором їх направляють в теплообмінник, де підігрівують теплом конвертованих газів, а

потім в реактор, в котрому відбувається додатковий нагрів газів за допомогою пальника. Процес конверсії проводять в реакторі на катализаторі НТК-4 при температурі 320-450°C і об'ємній швидкості газу 16700 год⁻¹. Конвертовані гази з реактора через теплообмінник виводять в калорифер, де їхнє тепло утилізують для підігріву води на побутові потреби підприємства. Знешкоджене повітря через 20-метрову трубу викидають в атмосферу. Ступінь очищення газів дорівнює 98%.

Оксид вуглецю (II) є основним токсичним компонентом відхідних газів агломераційних фабрик на підприємствах чорної металургії. Одна аглофабрика викидає в атмосферу в середньому приблизно 1 млн. м³/год газів з вакуум-камер агломераційних машин.

Катализатори, що використовуються для знешкодження таких газів повинні забезпечувати при 220-240°C ступінь конверсії оксиду вуглецю не менше 70% в умовах великих об'ємних швидкостей запылених потоків і володіти стійкістю до присутніх у газах каталітичних отрут.

Проведені на реальних агломераційних газах випробування показали, що через присутність в них оксиду сірки (IV) марганцевий катализатор втрачає свою активність протягом 3-4 год. Попереднє видалення оксиду сірки (IV) з газів забезпечує стабільну роботу цього катализатора вже при 150-180°C, а при 220-240°C досягається ступінь знешкодження оксиду вуглецю 90-96% при об'ємних швидкостях газу 2000 год⁻¹. Мідно-хромовий катализатор (50% оксиду міді і 10% оксиду хрому) дозволяє досягти при 240°C необхідних ступенів конверсії оксиду вуглецю при вищих об'ємних швидкостях газу (до 20 тис. год⁻¹) і більшій тривалості роботи (до 120 год.). Проте при використанні катализаторів цих двох типів ступінь знешкодження оксиду вуглецю (II) падає із збільшенням об'ємної швидкості оброблюваних газів, зменшенням температури процесу і зростанням вмісту оксиду вуглецю в конвертованих газах, що обмежує доцільність застосування цих катализаторів. Підвищеною стійкістю до катализаторних отрут характеризуються катализатори, що містять паладій і платину. Їх застосування дозволяє здійснювати процеси ефективного знешкодження газів при значно вищих об'ємних швидкостях оброблюваних газових потоків без зміни активності катализаторів протягом тривалого часу (6-12 міс). Вищий ступінь конверсії оксиду вуглецю, що міститься в аглогазах забезпечує катализатор, який містить 0,3% платини, нанесеної на гранульований оксид алюмінію. Такий катализатор зберігає первинну активність протягом 8000 год при ступені конверсії оксиду вуглецю вище 70% в умовах знешкодження газів при температурі 225°C і об'ємній швидкості потоку 100 тис. год⁻¹.

Принципова схема установки каталітичного очищення агломераційних газів від оксиду вуглецю (II) представлена на рис. 3.4, в.

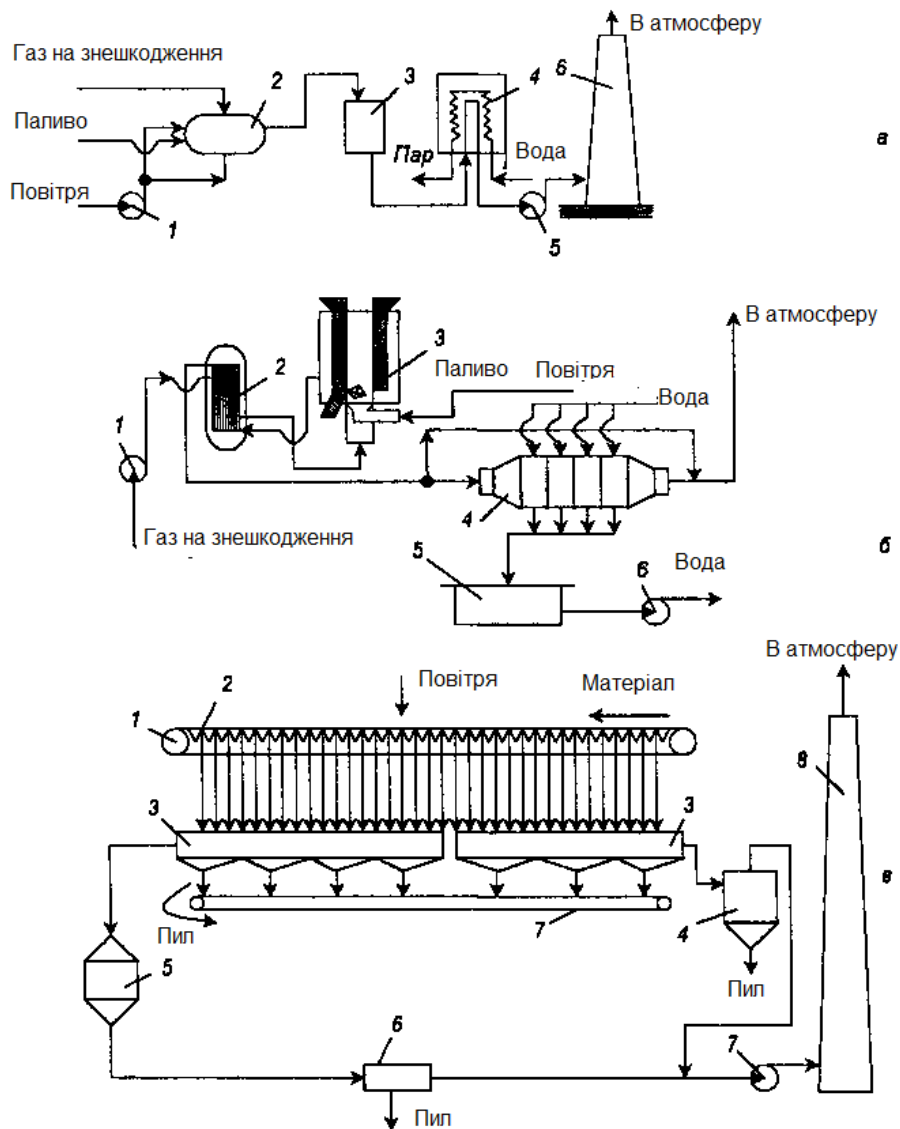


Рис. 3.4 – Схеми установок каталітичного знешкодження відхідних газів
 а – виробництва нітрилу акрилової кислоти: 1 – повітродувка; 2 – топка-підігрівач; 3- реактор; 4 – котел-утилізатор; 5 – димосмок; 6 – димова труба;
 б – лінії лакування: 1 – вентилятор; 2 – теплообмінник; 3 – реактор; 4 – калорифер; 5 – ємкість; 6 – насос;
 в – агломераційного агрегату: 1– агломераційна машина; 2 – вакуум-камера; 3 – колектор; 4, 6 – пилоочищувальне обладнання; 5 – реактор; 7 – вентилятор; 8 – димова труба.

Гази, що утворюються при роботі агломераційної машини, через вакуум-камери потрапляють в колектор, де їх розділяють на два потоки. Перший з них, котрий відводиться з головних вакуум-камер агломашини, є менш нагрітим (мінімальна температура 80°C) і характеризується великим вмістом пилу. Цей потік передають на очищення від пилу. Другий потік, що відбирається з подальших вакуум-камер, характеризується вищою температурою (максимально 300°C) і меншим вмістом пилу. Його направляють в каталітичний реактор для знешкодження оксиду вуглецю. Конвертований газовий потік звільняють потім від пилу. Обидва знепилені потоки об'єднують і виводять в атмосферу через трубу.

Список використаних джерел

- 1) Черненко Я. М. Каталізатори та сорбенти : навч. посіб. Кам'янське : ДДТУ, 2017. 317 с.
- 2) Вязовик В. М., Коржик Л. В., Столяренко Г. С. Технології очищення газів : підручник. Черкси : Вертикаль, 2010. 308 с.
- 3) Загальна хімія / О. Д. Андріянов та ін. Одеса : ОНАХТ, 2010. 165 с.

Рекомендована література

- 1) Development of Catalysts for Abating Toxic Nitrogen Oxides in Gas Emissions of Nitrogen Acid Production / S. O. Solovyov та ін. *Nauka ta innovacii*. 2019. Т. 15, № 1. С. 63–76. URL: <https://doi.org/10.15407/scin15.01.063>.
- 2) Каракуркчі Г. В., Сахненко М. Д., Ведь М. В. ПЕО-покриви на сплавах алюмінію в технологіях екологічного каталізу. *Сучасні інформаційні та інноваційні технології на транспорті*. 2019. С. 365–366.
- 3) Янчук О. М., Марчук О. В. Фізична хімія. Хімічна кінетика та каталіз. Курс лекцій для студентів факультету хімії, екології та фармації. Луцьк: ПП Іванюк В.П., 2023. – 104 с.
- 4) Fedenko Y. Structure, properties, methods of synthesis zinc (II) oxide, a promising ecological catalyst. Literature review. *Ecological Sciences*. 2023. № 2-47. С. 212–216. URL: <https://doi.org/10.32846/2306-9716/2023.eco.2-47.34>.
- 5) Technical solutions for reducing emissions of carbon monoxide with flue gases of furnaces for baking electrodes / O. Ivanenko та ін. *Bulletin of the National Technical University «KhPI». Series: New solutions in modern technology*. 2020. № 3(5). С. 45–52. URL: <https://doi.org/10.20998/2413-4295.2020.01.07> (дата звернення: 30.01.2024).
- 6) Теорія адсорбції і каталізу : курс лекцій / уклад.: А. Л. Концевой, С. А. Концевой. Київ : КПІ ІМ. Ігоря Сікорського, 2023. 237 с.