

УДК 541.128.13 : 662.61 : 66.096.5+662.96

© 1990 г.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ СНИЖЕНИЯ ВЫБРОСОВ
ОКСИДОВ АЗОТА ПРИ СЖИГАНИИ ТОПЛИВА*Исмагилов З. Р., Керженцев М. А., Сушарина Т. Л.*

Проведен анализ каталитических методов снижения выбросов оксидов азота при сжигании топлив: метода каталитического сжигания и метода селективного каталитического восстановления оксидов азота аммиаком. Библиография — 187 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1676
II. Источники оксидов азота в процессах сжигания топлив	1676
III. Селективное каталитическое восстановление оксидов азота аммиаком	1679
IV. Каталитическое сжигание как метод предотвращения образования оксидов азота	1685

I. ВВЕДЕНИЕ

Оксиды азота NO_x (NO и NO_2) являются одним из наиболее опасных загрязнителей атмосферного воздуха. На эти соединения, обладающие выраженным общетоксичным и раздражающим действием, установлены весьма низкие ПДК во всех промышленно развитых странах. Наряду с оксидами серы, оксиды азота вносят большой вклад в образование кислых дождей, приводящих к гибели лесов и отравлению водоемов, в образование смога [1].

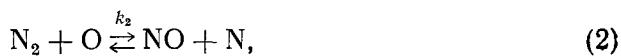
Значительные количества NO_x (до 770 млн. т в год) образуются в результате естественных природных процессов — нитрификации, лесных пожаров, гроз. В результате деятельности человека в настоящее время образуется около 60 млн. т в год NO_x (в пересчете на NO_2) [1, 2], однако антропогенные выбросы, в отличие от природных, сконцентрированы в населенных регионах и приводят к высоким локальным приземным концентрациям NO_x . Основными источниками оксидов азота в промышленно развитых странах являются энергетика и транспорт, дающие $\sim 95\%$ выбросов NO_x , вклад химической промышленности составляет менее 5% [2]. Таким образом, основное количество антропогенных NO_x образуется в результате сжигания газа, нефтяного топлива, угля и других твердых топлив. Дальнейшее увеличение выбросов NO_x может привести к необратимым экологическим последствиям в глобальном масштабе, поэтому вопросы снижения таких выбросов чрезвычайно актуальны. Для решения этой проблемы необходим комплексный подход, включающий как очистку дымовых газов, так и снижение или предотвращение образования NO_x в процессах горения.

II. ИСТОЧНИКИ ОКСИДОВ АЗОТА В ПРОЦЕССАХ СЖИГАНИЯ
ТОПЛИВ

При сжигании топлива оксиды азота могут образовываться как из азота воздуха («термические» и «быстрые» NO_x), так и из связанного азота, входящего в состав азотсодержащих соединений («топливные» NO_x).

1. Термические оксиды азота

Термические оксиды азота образуются в результате высокотемпературного окисления азота воздуха по радикально-цепному механизму Зельдовича [1, 3]



M — любая частица

Реакция (3) протекает значительно быстрее, чем (2) и, следовательно, скорость образования NO задается уравнением

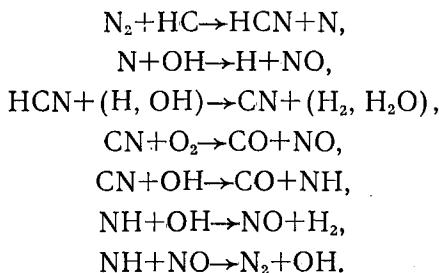
$$\frac{d[NO]}{dt} = 2k_2[O][N_2] = k_{\text{эфф}}K^{\frac{1}{2}}[O_2]^{\frac{1}{2}}[N_2],$$

где $k_{\text{эфф}}$ — эффективная константа скорости; $k_{\text{эфф}} = 2k_2$; K — константа равновесия реакции (1).

Зависимость выхода термических NO_x от температуры имеет экспоненциальный вид. В области температур, характерных для факельного сжигания топлива в воздухе (1800 К и выше), равновесная концентрация NO превышает 1500 млн⁻¹. Значительные количества NO — до 500 млн⁻¹ — могут образоваться уже при 1500 К.

2. Быстрые оксиды азота

Быстрые оксиды азота образуются при горении углеводородов в результате взаимодействия углеводородных радикалов с азотом воздуха. Эти процессы реализуются главным образом при недостатке кислорода [1, 2, 4]



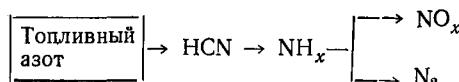
3. Топливные оксиды азота

Азотсодержащие соединения, входящие в состав топлив (в том числе соединения основного характера — производные пиридина, хинолина, акридина; нейтральные соединения — различные амиды, нитрилы, производные пиррола, индола, карбазола и другие [5]), также являются источниками образования оксидов азота.

Образование NO_x из азота топлива протекает через ряд промежуточных соединений, в частности, при окислении пиридина и пиррола в качестве первичных промежуточных продуктов образуются нециклические нитрилы и CO [6]. Одним из промежуточных продуктов является цианистый водород, образование которого отмечено при пиролизе пиридина [7] и при окислении различных азотсодержащих соединений в смесях с топливом при недостатке кислорода [8, 9]. Независимо от природы азотсодержащей добавки (NO , NH_3 , CH_3CN , пиридин), связанный азот почти полностью переходит в HCN в реакционной зоне пламени. По мере удаления от реакционной зоны количество HCN уменьшается за счет его превращения в N_2 и NO_x . В продуктах сгорания азотсодержащего топлива преобладают NO и NO_2 .

жащих топлив при недостатке кислорода наряду с N_2 , HCN и NO_x можно обнаружить также аммиак [10].

Механизм взаимного превращения азотсодержащих соединений в пламени рассматривался в ряде работ [9, 10–13]. Предполагается следующая схема превращения топливного азота:



В соответствии с экспериментальными данными, превращение топливного азота до HCN происходит быстро, а лимитирующей стадией является процесс окисления HCN [13]. Степень превращения топливного азота в оксиды при факельном сжигании составляет 20–50% и выше [14–16]; на выход NO_x оказывают влияние содержание азота в топливе (N_r) [14–16], коэффициент избытка воздуха α^1 [17–19] и, в меньшей степени, температура сжигания [20].

4. Методы подавления образования NO_x при факельном сжигании

Для сжигания выбросов термических оксидов азота используют методы, способствующие уменьшению температуры в зоне горения: рециркуляцию продуктов сгорания, подаваемых в топочную камеру, впрыскивание воды или пара в топку, уменьшение подогрева воздуха [2, 21, 22]. Для подавления образования топливных NO_x , мало чувствительных к температуре, эти меры недостаточно эффективны. Основные методы снижения выброса топливных NO_x – это снижение коэффициента избытка воздуха и ступенчатое (двухстадийное) сжигание [23]. Последний метод состоит в том, что воздух в первичную зону горения подают в количестве, меньшем теоретически необходимого. В результате снижаются концентрация O_2 и температура факела, а следовательно, уменьшается образование как топливных, так и термических NO_x . Недостающее количество воздуха для дожигания нестореющих компонентов вводят во вторичную зону. При этом температура во второйной зоне не достигает уровня, достаточного для образования значительных количеств NO_x .

Совершенствование технологии факельного сжигания, конструкторские и технические приемы позволяют несколько снизить выброс оксидов азота из топочных устройств, но эти возможности ограничены. Кроме того, применение таких методов подавления образования NO_x как рециркуляция продуктов сгорания, многоступенчатое сжигание и снижение коэффициента избытка воздуха обычно приводят к увеличению содержания в отходящих газах оксида углерода, сажи, канцерогенных веществ, а также к нарушению стабильности горения [24, 25]. Обзор основных методов снижения выбросов NO_x приведен в [21] (рис. 1).

В нашей стране установлены нормы содержания NO_x в атмосферном воздухе [26] и разрабатываются стандарты на предельно допустимые выбросы (ПДВ) NO_x для отдельных предприятий и промышленных комплексов [2, 27]. В ряде стран требования к предельно допустимым выбросам NO_x уже приняты [28, 29]. Так, в Японии ПДВ NO_x для крупных котлов, работающих на газе, составляет 60 $млн^{-1}$, для мазутных котлов – 150 $млн^{-1}$, для пылеугольных котлов – 200 $млн^{-1}$ [29]. Существующие методы подавления образования NO_x при факельном сжигании топлив не могут обеспечить выполнения столь жестких требований к чистоте дымовых газов, поэтому приходится прибегать к таким дорогостоящим мероприятиям, как каталитическая очистка газов от NO_x [30]. Наилучшие результаты получены при каталитическом восстановлении оксида азота аммиаком, и этот метод в последние годы широко осваивается на промышленных котлоагрегатах в ряде стран.

¹ Коэффициент избытка воздуха α представляет собой отношение количества воздуха, подавляемого для сжигания топлива, к количеству воздуха, теоретически необходимому для сжигания этой массы топлива.

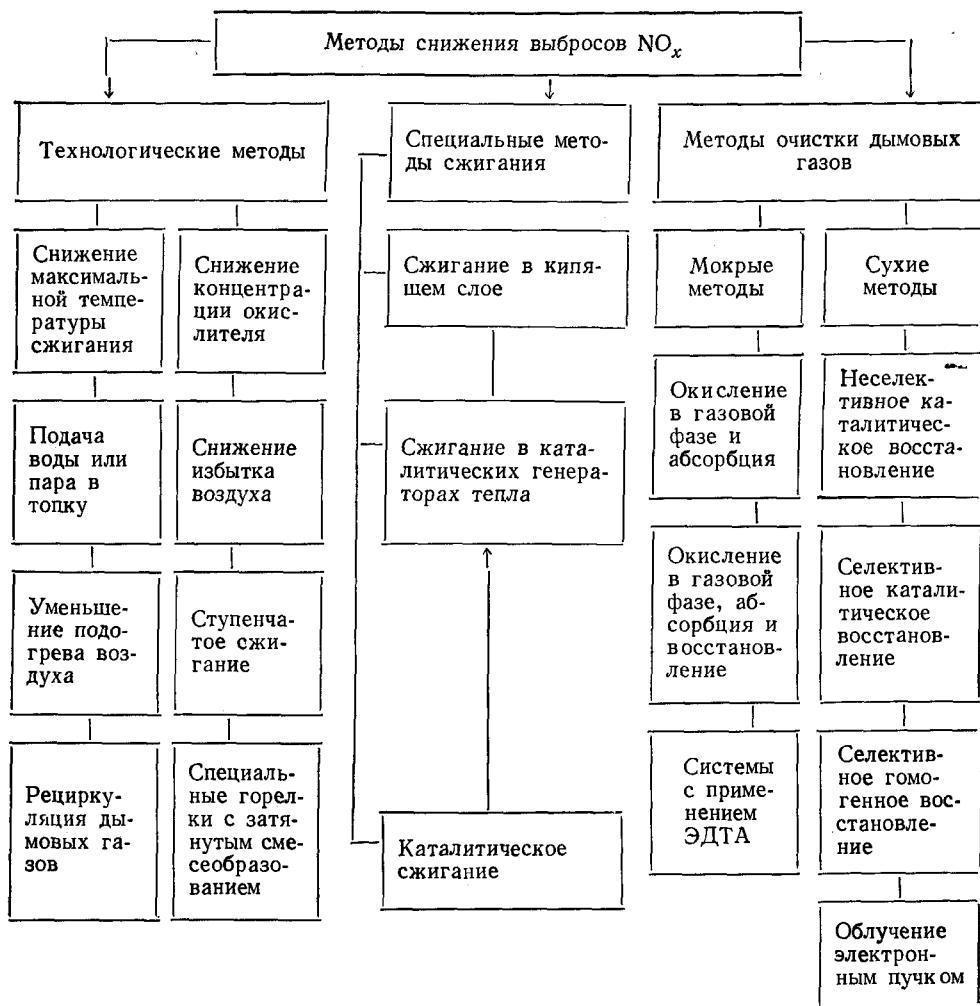


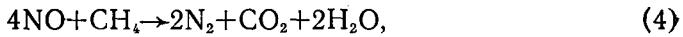
Рис. 1. Методы снижения выбросов NO_x [21]

III. СЕЛЕКТИВНОЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКСИДОВ АЗОТА АММИАКОМ

1. Основы метода

В отличие от методов, связанных с совершенствованием технологии факельного сжигания, процессы очистки дымовых газов обеспечивают значительно большее снижение выбросов NO_x — на 60—90 %. Методы очистки дымовых газов от NO_x [21, 31—33] принято разделять на «мокрые» и «сухие» (рис. 1). Мокрые методы, основанные на поглощении оксидов азота водными растворами различных соединений, не нашли широкого применения, так как при этом, во-первых, возникает проблема утилизации сточных вод и, во-вторых, создается необходимость подогрева газов после очистки перед сбросом в дымовую трубу, что требует больших расходов топлива. Из сухих методов наибольший интерес для практического применения представляет восстановление NO_x до молекулярного азота, не нуждающегося в утилизации [32].

Неселективное восстановление оксида азота природным газом, водородом или оксидом углерода протекает при 520—670 К в присутствии катализаторов [2].



Эти процессы происходят в среде, практически не содержащей кислорода, следовательно, первой стадией неселективной катализитической очистки является «выжигание» кислорода дымовых газов избытком восстановителя. На это расходуется в десятки раз больше восстановителя, чем на реакцию с оксидами азота, поэтому методы неселективного катализитического восстановления не получили применения для очистки дымовых газов котлов и их использование ограничено очисткой хвостовых газов агрегатов производства азотной кислоты [31].

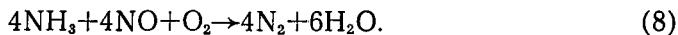
Катализитическое восстановление NO_x аммиаком с образованием азота и воды в настоящее время рассматривается как наиболее перспективный из катализитических способов очистки дымовых газов. Это связано с тем, что аммиак в отличие от других восстановителей — метана, водорода, оксида углерода, углеводородов — способен селективно восстанавливать оксиды азота в присутствии избытка кислорода, содержащегося в дымовых газах [31].

Метод селективного катализитического восстановления (СКВ) в идеальном случае позволяет уменьшить выбросы NO_x более, чем на 90%, хотя на практике из-за ограничений, накладываемых объемом катализитического реактора и допустимым проскоком аммиака, обычно достигается степень очистки 65–80% [32, 33].

В отсутствие кислорода взаимодействие между аммиаком и оксидом азота описывается уравнением



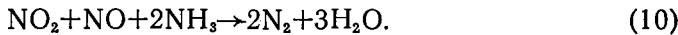
В присутствии кислорода восстановление оксида азота ускоряется [32] и протекает реакция



Роль кислорода заключается в реокислении поверхности катализатора, которая переходит в восстановленную форму при адсорбции аммиака [31, 32]. Имеются данные [34, 35] о том, что скорость реакции диоксида азота с аммиаком не зависит от концентрации кислорода. Реакция протекает по уравнению



В эквимолярной смеси $\text{NO}—\text{NO}_2$ оксиды азота восстанавливаются по реакции [36]

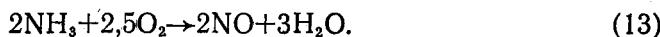
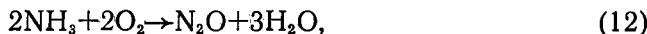
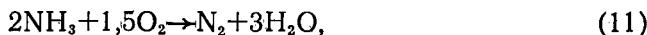


Реакция (10) является самой быстрой из протекающих в системе $\text{NO}_x—\text{O}_2—\text{NH}_3$ [34].

Основную роль в процессе СКВ играет реакция (8), поскольку в большинстве дымовых газов 90–95% оксидов азота составляет NO . В соответствии со стехиометрией реакций (8) и (10) мольное соотношение NO_x и NH_3 должно быть близко к единице. Согласно [32], для уменьшения выбросов NO_x на 60–85% мольное отношение $\text{NH}_3:\text{NO}$ должно составлять 0,6–0,9, при этом аммиака в отходящих дымовых газах остается менее 1–5 млн^{-1} . Температура, необходимая для восстановления NO_x , зависит от типа катализатора и обычно составляет 570–670 К. Для достижения таких температур без дополнительного нагрева дымовых газов реактор СКВ, как правило, располагают между экономайзером и воздухонагревателем.

При практической организации очистки газов от NO_x необходимо учитывать все возможные процессы, которые могут происходить в системе, содержащей катализатор, аммиак и дымовые газы.

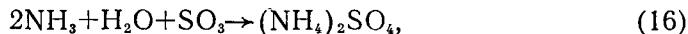
В присутствии кислорода на катализаторе могут протекать реакции окисления аммиака [36]



Особенно нежелательна реакция (13), протекание которой может привести даже к увеличению концентрации NO по сравнению с его концентрацией в исходном газе. Кроме того, большинство используемых катализаторов ускоряет реакцию [37]



При проскоке аммиака и при наличии в дымовых газах SO_3 могут протекать реакции



в которых образуются сульфат и бисульфат аммония. Снижение температуры дымовых газов может привести к загрязнению ими поверхностей нагрева или самого катализатора. Возможен вариант с установкой катализитического реактора после аппарата обессеривания дымовых газов, однако в этом случае требуется подогрев последних (примерно от 340 до 620 К) за счет сжигания газа или мазута [37], т. е. за счет дополнительных затрат топлива.

Таким образом, наиболее важными требованиями к катализаторам СКВ являются их высокая активность в диапазоне температур 570–670 К и высокая селективность, исключающая заметное протекание нежелательных реакций (11)–(16). К числу требований относят [38]: высокую эрозионную стойкость по отношению к золе, образующейся при сжигании твердого топлива; стойкость по отношению к катализитическим ядам, содержащимся в золе; оптимальную пористую структуру, исключающую забивание пор катализатора пылью; низкое гидравлическое сопротивление.

2. Катализаторы СКВ

Запатентованы катализаторы СКВ, содержащие оксиды титана, вольфрама, олова, марганца, никеля [39], ванадия, молибдена, tantalа, бора [40], хрома, железа, меди, кобальта, редкоземельных элементов [41], урана [42]; платиновые металлы [43, 44]; галоидные соединения церия, железа, марганца [45]; ферриты переходных металлов [46]; соли переходных металлов, образуемые гетерокислотами $\text{Si}-\text{W}$, $\text{Si}-\text{Mo}$, $\text{P}-\text{W}$, $\text{P}-\text{Mo}$ [47]; карбиды переходных металлов [48]; медные сплавы [49]; интерметаллические соединения металлов платиновой группы с алюминием, скандием, титаном и другими металлами [50]; цеолиты [51, 52].

В качестве носителей катализаторов используют оксид алюминия [53, 54], алюмосиликаты [55, 56], глинозем, кремнезем [57], силикат кальция [58], диоксид титана [59, 60], смесь диоксида титана с диоксидом кремния [61], цеолиты [62, 63]. Запатентованы носители из листового металла [64], металлической сетки [65], керамических сотовых блоков [54, 66, 67].

Анализ патентной литературы показывает, что основным компонентом носителя катализаторов, применяемых для обезвреживания дымовых газов теплоэлектростанций, служит диоксид титана, обладающий высокой стойкостью к содержащимся в дымовых газах оксидам серы. Диоксид титана используют как в чистом виде [59, 60], так и с добавками других оксидов: SiO_2 [61], WO_3 [68, 69], MoO_3 [69], различных композиций SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 или ThO_2 [67], а также глинистых веществ типа каолина, монтмориллонита, галлуазита, пирофирита или их смесей [70]. В качестве активного компонента промышленных катализаторов чаще всего применяют соединения ванадия (V_2O_5 [59, 62, 63], VOSO_4 [71] или оксид ванадия с добавками TiO_2 и других оксидов металлов), ниobia [67], кремния или циркония [72], вольфрама или молибдена [73, 74], лантанидов [75, 76], олова [74, 77, 78]. Активными компонентами могут быть также оксиды элементов в следующих сочетаниях: Mn и Sn , Mn и Cd , Fe и Ni , Fe и Bi , Cr и Ni , Cr и Sb , Cu и Mo , Co и Pb [79]. Предложены и другие сочетания оксидов металлов, выбранных из

групп: Cu, Mn, Cr, с одной стороны, и V, Mo, Cl, Sn, с другой [80]. Активными катализаторами СКВ являются оксиды металлов групп VB, VIB, VIIB, VIII [81].

Благородные металлы обладают высокой активностью при 370–470 К, однако их применение ограничено восстановлением NO_x в чистых газах, в которых отсутствуют каталитические яды, в частности SO_2 [82]. Платина может быть использована в диапазоне 440–520 К: нижняя граница определяется возможностью отложения взрывоопасных нитрита и нитрата аммония, верхняя — протеканием реакции окисления аммиака до оксидов азота.

Активность металлов (нанесенных на Al_2O_3) снижается в рядах $\text{Pt} \sim \text{Pd} \gg \text{Ru} > \text{Ni}$ для системы $\text{NO} - \text{NH}_3$, $\text{Pt} \gg \text{Pd} \gg \text{Ru} > \text{Ni}$ для системы $\text{NO} - \text{NH}_3 - \text{O}_2$, $\text{Ru} \gg \text{Pt}, \text{Pd}, \text{Ni}$ для системы $\text{NO} - \text{NH}_3 - \text{SO}_2$ и $\text{Pt} \gg \text{Pd}, \text{Ru} > \text{Ni}$ для системы $\text{NO} - \text{NH}_3 - \text{SO}_2 - \text{O}_2$ [83, 84].

В отсутствие SO_2 кислород ускоряет восстановление NO_x на платиновом, рутениевом и никелевом катализаторах, но понижает скорость реакции на палладиевом катализаторе, что объясняется необратимым окислением поверхности металла. В присутствии SO_2 поверхность металла покрывается монослоем ионов S^{2-} и активность падает на 3–5 порядков; заметной устойчивостью к отравлению серой обладает рутениевый катализатор, активность которого снижается только в 4 раза. Добавление в систему кислорода приводит к частичному восстановлению активности. Благородные металлы в присутствии кислорода способствуют протеканию побочных реакций окисления аммиака, главной из которых является реакция образования N_2O (12) [83].

Активность замещенных цеолитов типа Y, содержащих переходные металлы, изменяется в ряду $\text{Pt}^{\text{II}} - \text{Y} > \text{Fe}^{\text{III}} - \text{Y} > \text{Ni}^{\text{II}} - \text{Y} > \text{Co}^{\text{II}} - \text{Y}$ [85]. Цеолиты активны в области температур 370–470 К. Наличие кислорода увеличивает скорость восстановления NO_x . Диоксид серы снижает степень превращения при $T > 530$ К, вызывая частичное разрушение цеолитов с образованием сульфатов, в частности $(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3$. Существенным недостатком цеолитов является их дезактивация в присутствии паров воды [86].

Активность оксидов переходных металлов увеличивается в ряду $\text{Ni} < \text{Ti}, \text{Sn}, \text{Co}, \text{Zn} < \text{W} < \text{Mo} < \text{Cr} < \text{V}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Mn}$ [31, 87]. Оксиды также подвержены отравлению серой, наиболее стойкими являются оксиды железа и ванадия. Помимо оксидов, в реакциях СКВ активны соли переходных металлов: противоионы по своему влиянию на относительную каталитическую активность катализаторов, содержащих медь или железо, располагаются в ряду $\text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{O}^{2-}$ [88]. В соответствии с этим оксиды меди или железа в отсутствие SO_2 менее активны, чем сульфаты; в присутствии же SO_2 оксиды переходят в сульфаты и их активность становится близкой. Активность оксидов металлов в присутствии SO_2 снижается в ряду $\text{CuO} > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{Co}_3\text{O}_4 > \text{NiO}$, а пары воды практически не влияют на нее [87]. В промышленных условиях большинство оксидных катализаторов, в том числе наиболее активные и серостойкие железные и железохромовые, нанесенные на оксид алюминия, теряют свою активность за несколько сотен часов работы в результате сероотравления. Промышленная реализация метода СКВ стала возможной только благодаря разработке катализаторов на основе TiO_2 , которые обладают высокой активностью и устойчивостью к отравлению серой в широком диапазоне температур 470–720 К [89].

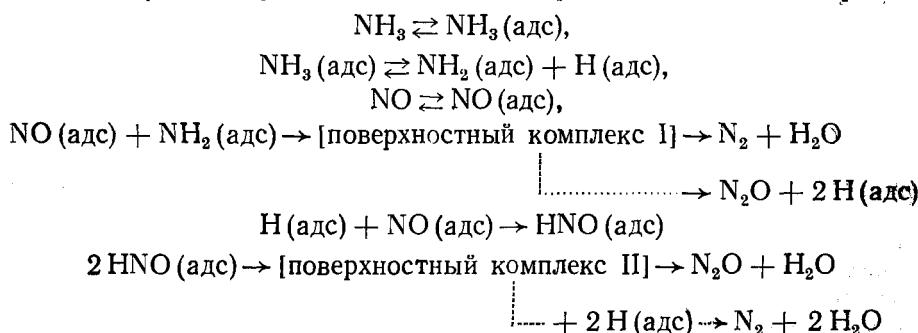
Промышленные катализаторы СКВ обычно состоят из TiO_2 и второго компонента, выбранного из оксидов V_2O_5 , MoO_3 , WO_3 , Fe_2O_3 , CoO , NiO , MnO_2 , Cr_2O_3 , CuO и т. д. В реакции $\text{NO} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ наиболее активны катализаторы из TiO_2 и оксидов-полупроводников *n*-типа (V_2O_5 , $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), в реакции восстановления NO_2 — катализаторы на основе TiO_2 и оксидов-полупроводников *p*-типа (CoO , NiO). По-видимому, анионные вакансии в катализаторах первого типа способствуют адсорбции NO , а катионные вакансии в катализаторах второго типа благоприятствуют адсорбции NO_2 .

Возможно, TiO_2 играет роль не только носителя, но и промотора, так как активность смешанных катализаторов на основе TiO_2 выше активности индивидуальных оксидов, входящих в их состав [89].

Активность катализаторов на основе TiO_2 практически не меняется в течение 2000 ч, а срок службы при промышленном использовании оценивается в 5 лет. Изучены реакции СКВ на различных катализаторах, содержащих оксиды Fe, Cr, Cu, Al, Ti и Mg [89]. Катализатор $Fe_2(SO_4)_3 - \alpha-Fe_2O_3 - TiO_2$ является одним из наиболее активных как в присутствии, так и в отсутствие SO_2 . Добавка к этому катализатору MoO_3 или WO_3 увеличивает его устойчивость к отравлению серой и селективность восстановления NO [89]. Изучение реакции NO с NH_3 в присутствии O_2 на V_2O_5/TiO_2 и V_2O_5/Al_2O_3 показало, что первый из этих катализаторов активнее второго [90]. Это объясняют большим числом поверхностных групп $V=O$, принимающих участие в реакции на катализаторе, нанесенном на TiO_2 .

3. Кинетика и механизм реакций СКВ

Обзоры работ по кинетике восстановления NO аммиаком имеются в [31, 32, 91]. На платине наблюдаемый порядок по NH_3 близок к 1, а порядок по NO составляет 0–0,5 [31]. В процессе реакции помимо азота образуется N_2O . С помощью меченого азота ^{15}N , введенного в состав NO и NH_3 , удалось установить механизм реакции на платине [92].

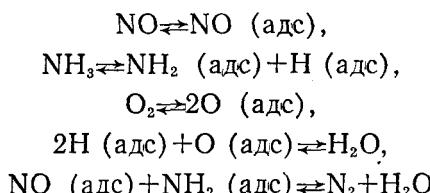


Скорость реакции NH_3 с NO на цеолитах, содержащих медь, описывается кинетическим уравнением [86]

$$\omega = \frac{k \cdot K_{\text{NO}} \cdot K_{\text{NH}_3} \cdot p_{\text{NO}} \cdot p_{\text{NH}_3}}{(1 + K_{\text{NH}_3} \cdot p_{\text{NH}_3} + K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}})^2},$$

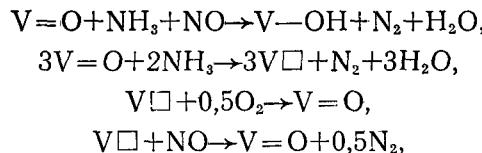
где k — константа скорости взаимодействия адсорбированных NH_3 и NO , K_i — константа равновесия адсорбции соответствующих компонентов реакционной смеси, p_i — соответствующие парциальные давления. Это уравнение отвечает механизму, в котором лимитирующей стадией является взаимодействие прочно адсорбированного NH_3 со слабо координированным NO . Уравнение указывает на причину торможения реакции водой: вода вытесняет аммиак, конкурируя с ним за поверхностные центры.

Для реакции СКВ на оксидномедном и сульфатномедном катализаторах постулирован механизм [87]

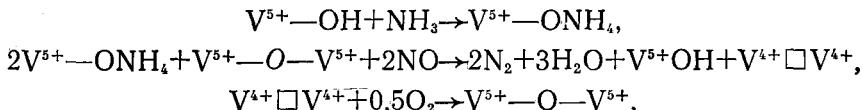


согласно которому общая скорость процесса определяется скоростью стадии взаимодействия адсорбированного NO с диссоциативно адсорбированным NH_3 .

В [91], где была изучена кинетика реакции NO с NH₃ на промышленном катализаторе V₂O₅/SiO₂·TiO₂, скорость процесса аппроксимировали кинетическим уравнением $\omega = k c_{\text{NO}}^{n_1} c_{\text{NH}_3}^{n_2} c_{\text{O}_2}^{n_3}$. При температурах 550–650 К порядок по NO составляет 0,7–0,8, по NH₃ 0,1–0,3, по кислороду 0,1–0,3. В этой области температур реализуется внутреннедиффузионный режим, энергия активации составляет 28 кДж/моль. Механизм реакции на V₂O₅, предложенный в [90], связывает активность катализатора с концентрацией поверхностных групп V=O



где V \square – это группировка V—OH или кислородная вакансия на поверхности. В отличие от этого в работе [93] показано, что N₂ образуется преимущественно на гранях монокристалла, покрытых гидроксильными группами, причем существует корреляция между количеством адсорбированных ионов NH₄⁺ и количеством образующегося N₂. Подобным представлениям соответствует механизм:



где \square – кислородная вакансия на поверхности.

4. Промышленное использование СКВ

Для удаления NO_x из дымовых газов с высоким содержанием SO_x и твердых частиц в промышленности используют в основном только два типа блочных катализаторов: пластинчатые, изготовленные из пластин листового металла, и монолитные, с керамической сотовой структурой.

Пластинчатые катализаторы, разработанные фирмой «Хитачи» (Япония), представляют собой стальные листы, плакированные посредством плазменного напыления нержавеющей сталью с последующим нанесением каталитической массы. Пластины катализатора, зазор между которыми составляет 5–6 мм, собирают в блоки размером 450×450×500 мм. Собранные вместе 10–20 блоков составляют катализаторные модули с массой от 1,11 до 2,02 т. Температура восстановления 570–690 К. В зависимости от температуры газов, содержания в них SO_x и золы применяют различные модификации катализаторов [94].

Различные типы сотовых катализаторов на керамической основе разработаны фирмами «Мицубиси» и «Сакай» (Япония). В зависимости от вида топлива применяют различное соотношение активных веществ – диоксида титана, триоксида вольфрама и пентоксида ванадия. Катализаторы изготавливают в виде прямоугольных блоков поперечным сечением 150×150 мм и длиной 500–1000 мм. В каждом блоке имеется 20×20 или 33×33 сот; проходные сечения сот составляют от 3,5×3,5 до 6×6 мм. Поверхность катализатора – от 430 до 678 м² на 1 м³ объема. Катализаторы собирают в модули, содержащие от 36 до 100 блоков [95].

Наибольшее распространение метод СКВ получил в Японии, где в 1980–1986 гг. были пущены в работу 20 установок на крупных пылевоугольных энергоблоках. Кроме того, к концу 1985 г. в Японии работало еще около 200 установок по каталитической очистке дымовых газов на котлах ТЭС общей мощностью 30 ГВт [33].

Промышленные установки СКВ внедряются в ФРГ [96], Австралии [97] и в Западном Берлине [98]. Опытные работы по СКВ ведутся в Швеции [99].

Опыт эксплуатации промышленных установок СКВ показал, что гарантированный срок службы катализатора составляет от 1 года до 2 лет.

Фактически же средний срок службы при сжигании жидкого топлива достигает 5 лет, а при сжигании газа — 7 лет [100]. Для продления срока службы катализатора необходимо очищать газы от пыли, которая вызывает эрозию активной поверхности. Однако мелкие, трудно удаляемые частицы пыли могут забивать поры катализатора, что также снижает срок его службы [100].

На один МВт установленной мощности энергоблока обычно требуется 2 м³ катализатора, стоимостью 30 000 марок ФРГ (около 10 тыс. руб.) за 1 м³ [101].

Удельная стоимость очистки дымовых газов с использованием метода СКВ сравнительно мало зависит от мощности установок и для энергоблоков мощностью 150—700 МВт колеблется от 106 до 222 марок ФРГ/кВт (40—80 руб/кВт). При этом стоимость самого катализатора составляет 40% от общей стоимости установки [33].

Потребности в катализаторе при очистке газов методом СКВ больше, чем при каталитическом сжигании топлив. Во многих случаях, в частности, при получении тепла для бытовых целей или для осуществления различных технологических процессов, экологически чистое каталитическое сжигание может конкурировать с факельным сжиганием, обеспеченным очисткой дымовых газов.

IV. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ СЖИГАНИЕ КАК МЕТОД ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ОКСИДОВ АЗОТА

1. Основы каталитического сжигания

Каталитическое сжигание топлив представляет собой особый случай полного окисления. Специфика каталитического сжигания состоит в том, что катализаторы должны обеспечивать полное окисление высококонцентрированных смесей углеводородов в условиях, когда соотношение компонентов реакции близко к стехиометрическому и когда выделяется большое количество тепла. Поэтому катализаторы полного окисления в принципе можно использовать и для каталитического сжигания. Однако эти катализаторы должны обладать повышенной термостойкостью, прочностью и стойкостью к каталитическим ядам, которые могут содержаться в топливе. История вопроса и принципы подбора катализаторов подробно рассмотрены в работах [102—109]. Основные результаты последних исследований в области каталитического сжигания топлив изложены в обзорах [108—112].

Работы по использованию каталитического сжигания для бытовых, энергетических и технологических нужд развиваются в нескольких направлениях. Создаются малогабаритные каталитические источники тепла для обогрева бытовых и производственных помещений, транспортных средств [113—124]. Проводятся широкие исследования по каталитическому сжиганию топлив в камерах сгорания газовых турбин [125—134]. Весьма перспективным считается каталитическое сжигание газов с низкой теплотой сгорания и отходящих газов ряда производств [135]. Во всех перечисленных устройствах сжигание топлив осуществляют в стационарном слое катализатора, созданного на основе благородных металлов, нанесенных на волокнистый или блочный носитель, при температурах 1100—1600 К.

Основным преимуществом каталитического сжигания топлив большинство авторов считает возможность существенного снижения вредных выбросов [131, 132]. Действительно, использование катализатора позволяет увеличить превращение углеводородного топлива и исключить образование CO и канцерогенных углеводородов, обычно образующихся при факельном сжигании. При каталитическом сжигании топлив, не содержащих связанного азота, в газовых турбинах при 1200—1500 К концентрация NO_x в отходящих газах уменьшается со 150 до 2 млн⁻¹ [129, 130]. В модельных котельных установках с каталитическим сжиганием газового топлива при 1400—1600 К достигается десятикратное

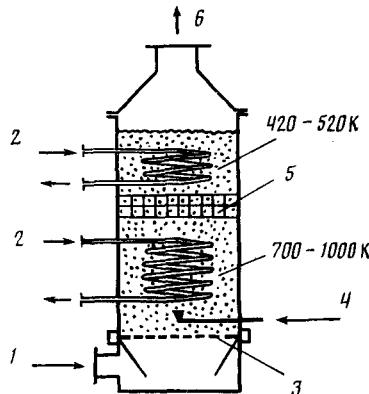
снижение выбросов NO_x (со 150 до 15 млн $^{-1}$) [130]. Достигнутые успехи касаются, в основном, чистых топлив (газа и дистиллятов нефти) и обусловлены тем, что снижение температуры позволяет полностью исключить образование высокотемпературных «термических» оксидов азота. Вместе с тем проблема снижения выброса «топливных» оксидов азота на действующих опытных установках, видимо, еще не решена. Так, при сжигании азотсодержащих топлив в каталитической камере газовой турбины наблюдалась почти полная конверсия азота топлива в оксиды азота [130]. Выявились и другие трудности и ограничения, которыми сопровождается использование устройств со стационарным слоем катализатора в виде сотовых структур или других блоков. Каталитическое сжигание сопровождается большим адиабатическим разогревом, вследствие чего катализаторные блоки должны обладать рядом уникальных свойств. С одной стороны, они должны иметь минимальную толщину стенок и характеризоваться минимальным гидравлическим сопротивлением, с другой стороны, быть максимально устойчивыми к большим температурным перепадам при длительной эксплуатации. Использование в качестве активного компонента металлов платиновой группы приводит к значительному удорожанию каталитических устройств. Платина и палладий могут отравляться каталитическими ядами и пригодны для сжигания только газообразного топлива, не содержащего каталитических ядов [135]. Описанные установки не годятся для сжигания жидкого топлива, полученных гидрогенизацией угля или мазута, так как они содержат каталитические яды и не могут быть полностью испарены для подачи в каталитическую камеру в паровой фазе.

В Институте катализа СО АН СССР [103, 111, 136—138] были разработаны каталитические генераторы тепла (КГТ) для сжигания топлива. Сжигание топлив в КГТ основано на четырех принципах: 1) применении катализаторов полного окисления; 2) использовании псевдоожиженного слоя частиц катализатора; 3) сжигании смесей топлива и воздуха, близких по составу к стехиометрическому; 4) совмещении теплоизделия и теплоотвода в едином слое катализатора.

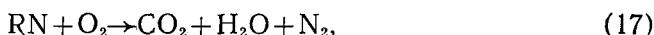
Таким образом, в КГТ беспламенное сжигание топлив происходит на поверхности частиц катализатора, находящихся в псевдоожиженном состоянии. Как и любой аппарат кипящего слоя, КГТ представляет собой пустотелый сосуд, в нижнем сечении которого находится воздухораспределительная решетка. Псевдоожижение происходит при восходящем движении смеси воздуха с топливом, а также продуктов сгорания через слой сферических частиц катализатора. Полезный отвод тепла из КГТ осуществляется либо через поверхность теплообменника, омыываемую псевдоожиженным слоем катализатора, либо посредством рабочего тела, находящегося в прямом контакте с катализатором. Принципиальным преимуществом, отличающим КГТ от описанных в литературе устройств для сжигания топлив в кипящем слое катализатора [139—145], является наличие горизонтальной секционирующей решетки с определенным живым сечением и строго заданным диаметром отверстий. Благодаря этому создаются две зоны свободного кипящего слоя — под секционирующей решеткой и над ней. Высота нижней зоны должна быть такой, чтобы обеспечить полноту окисления топлива. Секционирующая решетка ограничивает циркуляцию частиц катализатора, и, следовательно, теплопроводность слоя. Она выполняет роль неизотермической насадки и разделяет аппарат по высоте на две изотермические зоны: нижнюю — с температурой, необходимой для полного окисления топлива (700—1000 К) и верхнюю — с температурой, определяемой условиями нагрева рабочего тела [111, 146, 147] (рис. 2). Наличие неизотермической насадки и теплосъемка в верхней части аппарата позволяет снизить температуру отходящих газов до 420—450 К.

Проведенный анализ показывает, что каталитическое сжигание позволяет решить экологические проблемы, возникающие при использовании так называемых «чистых топлив», не содержащих связанного азота. К сожалению, доля таких топлив будет снижаться по мере раз-

Рис. 2. Принципиальная схема неизотермического катализитического генератора тепла [111]: 1 — воздух, 2 — вода, 3 — газораспределительная решетка, 4 — топливо, 5 — неизотермическая насадка, 6 — отходящие газы



вития обозначившихся тенденций к использованию угля, мазута и продуктов ожигания угля. Такие топлива содержат связанный азот, который при катализитическом сжигании может образовывать не меньшее количество оксидов азота, чем при факельном сжигании. Специфика реакций глубокого окисления азотсодержащих соединений заключается в том, что из них могут образовываться как молекулярный азот, так и оксиды азота



В процессах катализитического сжигания важно добиться снижения выхода топливных NO_x по реакции (18) за счет преимущественного протекания реакции (17). Для решения этой проблемы необходимо исследовать кинетику и механизм катализитического окисления азотсодержащих соединений разных классов.

2. Кинетика и механизм катализитического окисления азотсодержащих соединений

а) Окисление аммиака и цианистого водорода

Катализитическое окисление аммиака изучено очень подробно, так как эта реакция относится к наиболее важным процессам гетерогенного катализа [148, 149]. Она может протекать по трем основным направлениям, описываемым уравнениями (11)–(13). Все указанные реакции практически необратимы.

Современное состояние теории катализитического окисления аммиака хорошо освещено в работе [150]. По аналогии с окислением органических соединений, молекулярный азот следует считать продуктом мягкого окисления, а оксиды азота продуктами глубокого окисления. В присутствии многих катализаторов при 673–773 К одновременно образуются три азотсодержащих продукта (N_2 , N_2O , NO) в тех или иных соотношениях. В то же время применение избирательно действующих катализаторов и проведение реакции в определенных условиях обеспечивает преимущественное протекание одного из процессов. Так, при высоких температурах (1073–1173 К) на платиновых катализаторах выход оксида азота может достигать 96–99%, что реализуется на практике в производстве азотной кислоты. Окисление аммиака на платине начинается при 423–473 К, когда единственным азотсодержащим продуктом реакции является молекулярный азот. С ростом температуры появляется N_2O , выход которого проходит через максимум. При температурах порядка 573 К начинается образование оксида азота. Выход этого продукта постепенно повышается и при 973–1273 К может превышать 90% [148, 150].

Окисление аммиака на других катализаторах протекает аналогично, но температурные пределы образования продуктов мягкого и глубокого

окисления могут быть иными. Удельная катализическая активность металлов в процессе окисления снижается в ряду Pt>Pd>Cu>Ag>Ni>>Au>Fe>W>Ti. Найден и соответствующий ряд активности оксидных катализаторов: Co_3O_4 , MnO_2 > CuO > ZnO > CaO_2 > NiO > Bi_2O_3 > Fe_2O_3 >> V_2O_5 > TiO_2 > CdO > PbO > SnO_2 > ZrO_2 > MoO_3 > WO_3 [149—152]. Снижение активности связано с увеличением энергии связи кислорода с поверхностью металла. Примерно в том же порядке снижается селективность глубокого окисления (до N_2O и NO). Дело в том, что в процессах глубокого окисления разрывается большее число связей кислород — катализатор, чем при образовании продукта мягкого окисления (N_2). Поэтому с ростом энергии связи кислорода с поверхностью металла скорость глубокого окисления должна снижаться резче, чем скорость мягкого окисления, что и приводит к изменению селективности в приведенных выше рядах [148, 149].

Аналогичные закономерности получены при исследовании катализического окисления цианистого водорода [153]. В этом случае активность и селективность катализаторов также определяются энергией связи кислорода с поверхностью катализатора [148].

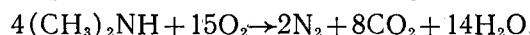
б) Окисление органических азотсодержащих соединений

В литературе приводится сравнительно мало данных по кинетике глубокого окисления органических азотсодержащих соединений. Имеющиеся работы посвящены главным образом подбору условий применения катализаторов для дожигания отходов различных производств.

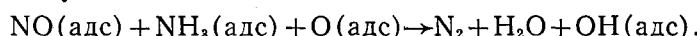
Так, исследовано окисление диметилформамида на промышленных катализаторах АВК-10 (10% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$), НИИОГАЗ-7Д (Cr_2O_3 + $\text{CuO}+\text{V}_2\text{O}_5$), ШПК (0,2% $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$) и АП-56 (0,5% $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$) при 573—623 К [154]. На платиновых катализаторах наблюдалось образование оксидов азота в концентрациях до 18 млн^{-1} . На оксидных катализаторах NO_x либо не образовывались, либо выделялись в следовых количествах.

На проточно-циркуляционной установке в интервале температур 503—653 К были исследованы кинетические закономерности окисления диметилацетамида на катализаторе НИИОГАЗ-7Д [155]. Количество образующихся оксидов азота росло с увеличением начальной концентрации диметилацетамида и температуры.

На проточной установке изучали возможность обезвреживания сточных вод, содержащих диметиламин, методом парофазного катализического окисления последнего [156]. При температуре 700—750 К и скорости парогазового потока 2—4 тыс. ч^{-1} катализатор ГИПХ-105 обеспечивал 94%-ное превращение диметиламина по реакции



Образование оксидов азота при катализитическом окислении аммиака и этилендиамина исследовали в проточной установке на катализаторах АП-56, НТК-1 (53% ZnO , 24% Cr_2O_3 , 12% CuO) и ГИПХ-105 (40% CuO и 40% Cr_2O_3) [157], эффективность которых оценивали по степени превращения указанных соединений в реакциях глубокого окисления. Наилучшим оказался катализатор ГИПХ-105, обеспечивающий 100%-ную конверсию как этилендиамина, так и аммиака при 573 К, объемной скорости 15 000 ч^{-1} и концентрации 10 мг/л. При окислении аммиака ($c=15$ мг/л) конверсия связанного азота в оксиды составила при 623 К 3%, а при окислении этилендиамина ($c=6,8$ мг/л) — 38%. При снижении температуры до 473 К концентрация NO_x уменьшается в несколько раз. При совместном присутствии этилендиамина и аммиака выход оксидов азота значительно ниже, чем при их раздельном окислении. По мнению авторов [157], одной из стадий является взаимодействие оксида азота, образующегося при окислении этилендиамина, с аммиаком, присутствующим в газовой смеси по схеме



Благодаря этому, выход оксидов азота при окислении смеси этилендиамина и аммиака существенно снижается. Полная очистка выбросов химфармпроизводств от пиридина достигается на алюмоплатиновых, меднохромовых, медномарганцевых и алюмомедных катализаторах при температуре около 623 К [158—160]. Селективность по N_2 составляет 85—92% [159].

Наиболее подробно исследована реакция глубокого окисления анилина на алюмоплатиновом катализаторе [161, 162]. Эксперименты проводили в проточно-циркуляционной установке при исходной концентрации анилина $(0,5—240) \cdot 10^{-6}$ моль/л и объемных скоростях потока 250—10 000 ч⁻¹. Скорость окисления анилина подчиняется уравнению

$$\omega = k \frac{c_A c_{O_2}^{0,5}}{1 + k' c_A},$$

где c_A и c_{O_2} —стационарные концентрации анилина и кислорода соответственно $k = 8,14 \cdot 10^{10} e^{-84018/RT}$ л^{1,5}/моль^{0,5}·ч·г, $k' = 2,24 \cdot 10^3 e^{21736/RT}$ л/моль. Содержание оксидов азота в продуктах реакции при степени превращения анилина 0,9 и температурах 473, 573, 673 К составляет соответственно 0,2; 5,1; 10,7% в расчете на прореагировавший анилин. Процесс глубокого окисления анилина описан схемой, включающей 12 стадий [162], из которых приведем первые 5, касающиеся превращения связанного азота

- 1) $O_2 \rightleftharpoons 2O$ (адс),
- 2) $C_6H_5NH_2 + O$ (адс) $\rightleftharpoons C_6H_5NH_2O$ (адс),
- 3) $C_6H_5NH_2O$ (адс) + O (адс) $\rightleftharpoons C_6H_5NOOH_2$ (адс),
- 4) $C_6H_5NOOH_2$ (адс) $\rightleftharpoons C_6H_5$ (адс) + $NO + H_2O$,
- 5) $C_6H_5NH_2O$ (адс) + $NO \rightarrow C_6H_5O$ (адс) + $N_2 + H_2O$.

Предполагают, что стадии 1—3 являются практически равновесными, стадия 4—разложение соединений перекисного типа—медленной, а стадия 5, как и остальные, не приведенные здесь быстрые и необратимы. Из данной схемы в предположении о больших степенях заполнения поверхности катализатора вытекает кинетическое уравнение

$$\omega = k_4 \frac{K_1 K_2 K_3 p_{O_2} p_A}{K_1 p_{O_2}^{0,5} + K_1 K_2 p_{O_2}^{0,5} p_A + K_1 K_2 K_3 p_{O_2} p_A},$$

где K_1 , K_2 , K_3 —константы равновесия стадий 1, 2 и 3; k_4 —константа скорости стадии 4. Это уравнение переходит в экспериментально найденное, если $K_1 K_3 \ll 1$ [162].

Приведенная схема позволяет объяснить почти полное отсутствие оксидов азота при окислении анилина на катализаторе: NO медленно образуется в стадии 4, но быстро расходуется в стадии 5. Действительно, при окислении анилина, адсорбированного на катализаторе, оксидом азота в основном образовывался молекулярный азот. Подробные кинетические исследования реакций глубокого катализитического окисления ряда азотсодержащих соединений были выполнены с целью установления принципов снижения концентрации NO_x при катализитическом сжигании азотсодержащих топлив [163—169]. Объектами исследования были соединения, отличающиеся функциональной группой, содержащей азот. Использовались катализаторы, разработанные в Институте катализа СО АН СССР для катализитических генераторов тепла, а также ряд других типичных катализаторов полного окисления, в частности, промышленные катализаторы дожигания ИК-12-1 и АП-64.

При исследовании реакции окисления пиридина [163, 164, 169] в температурном интервале 513—820 К исходную концентрацию пиридина изменяли в пределах 0,05—2,0 об.%, концентрацию кислорода—4,2—50 об.%. Продуктами окисления были CO_2 , H_2O , N_2 и NO_x (NO и NO_2). В кинетической области (633 К и ниже) на всех нанесенных катализа-

Таблица 1

Кинетика катализитического окисления пиридина ($c_{RN} = 0,5\%$) [163, 164, 169]

Катализатор	Навеска, г	Глубокое окисление		Образование NO_x			
		$w \cdot 10^{-10}$, мол. $C_6H_5N/cm^2 \cdot s$, 573 К	$E_{акт.}$, кДж/моль	$w \cdot 10^{-8}$, мол. $NO_x/cm^2 \cdot s$, 573 К	$E_{акт.}$, кДж/моль	c_{NO_x} , млн $^{-1}$, 573 К	x_{NO_x} , %, 573 К
5% $CuCr_2O_4/\gamma-Al_2O_3$	2,18	0,5	154+26	1,3	170+26	8	2,6
11% $CuCr_2O_4/\gamma-Al_2O_3$	2,09	2,2	170+3	2,5	—	9	1,1
30% $CuCr_2O_4/\gamma-Al_2O_3$	0,29	0,8	182+12	9,0	170+6	41	11,1
28% $NiCr_2O_4/\gamma-Al_2O_3$	1,02	2,0	184+12	3,9	—	9	2,0
26% $CuO/\gamma-Al_2O_3$	1,8	4,0	170	7,1	—	27	1,8
0,64% $Pt/\gamma-Al_2O_3$	1,8	2,0	158+8	50,0	125+17	48**	25,0
$\gamma-Al_2O_3$	1,8	0,002*	224+11	—	—	1***	0,1

* Найдено экстраполяцией экспериментальных данных для температур выше 623 К; ** при 543 К; *** при 623 К.

Таблица 2

Кинетика глубокого окисления некоторых азотсодержащих соединений на катализаторе 30% $CuCr_2O_4/\gamma-Al_2O_3$ ($c_{RN} = 0,5\%$) [165—167]

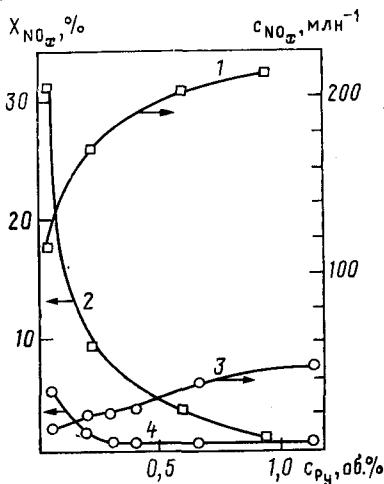
Соединение	T , К	$w \cdot 10^{-10}$ молекула/с $cm^2 \cdot s$	$E_{акт.}$, кДж/моль	Порядок реакции	
				по RN	по O_2
Ацетонитрил	573	29,0	100	0	0,9
Нитрометан	573	100	100	0	—
Диметилформамид	513	10	53	0,5	—

торах порядок реакции глубокого окисления по пиридину был нулевым, порядок по кислороду близким к единице. Реакция образования NO_x также имела нулевой порядок по пиридину. Кинетические параметры реакций глубокого окисления и образования оксидов азота, степени превращения связанного азота в оксиды (X_{NO_x}) на некоторых катализаторах приведены в табл. 1. На оксидных катализаторах образуется существенно меньше NO_x , чем на платиновом катализаторе в тех же условиях. Оксидные катализаторы с высокой селективностью ведут окисление до молекулярного азота, степень превращения связанного азота в оксиды не превышает, как правило, несколько процентов. На меднохромовых катализаторах скорость образования оксидов азота возрастает с повышением содержания хромита меди в катализаторе.

В работах [165—167] исследовано катализитическое окисление ацетонитрила, нитрометана и диметилформамида. Реакции их глубокого окисления изучали на катализаторе 30% $CuCr_2O_4/\gamma-Al_2O_3$ в интервале исходных концентраций ацетонитрила от 0,12 до 3,0 об. %, нитрометана — от 0,24 до 1,95 об. %, диметилформамида (ДМФА) — от 0,01 до 0,68 об. %. Концентрацию кислорода при окислении CH_3CN изменяли от 13 до 50 об. %, а при окислении CH_3NO_2 и ДМФА она всегда составляла 50 об. %. Исследования проводили на проточно-циркуляционной установке в интервале температур 453—793 К. Основные кинетические параметры реакций глубокого окисления приведены в табл. 2.

Выше 623 К происходит полное превращение азотсодержащих соединений в продукты окисления. Степень перехода связанного азота в NO_x при таком полном превращении определяется природой активного компонента использованного катализатора, концентрациями окисляемого вещества и кислорода в реакционной смеси и температурой. При окислении пиридина, ацетонитрила и диметилформамида на оксидных катализаторах основная часть связанного азота переходит в N_2 , выход оксидов азота не превышает нескольких процентов. Для платинового ката-

Рис. 3. Зависимости концентрации NO_x (1, 3) и степени превращения связанныного азота в NO_x (2, 4) от исходной концентрации пиридина при 673 К на катализаторах 0,64% Pt/ γ - Al_2O_3 (1, 2) и 5% CuCr_2O_4 / γ - Al_2O_3 (3, 4) [164]



лизатора характерна значительно более высокая степень превращения связанных атомов азота в NO_x — до 40% в случае пиридина и до 90% в случае ацетонитрила (рис. 3). При постоянной температуре в избытке кислорода величина X_{NO_x} на всех изученных катализаторах понижается с увеличением исходной концентрации окисляемого вещества в реакционной смеси. Концентрация NO_x мало зависит от концентрации кислорода при коэффициенте избытка кислорода $\alpha > 1,5$ и резко снижается при приближении состава реакционной смеси к стехиометрическому. Повышение температуры приводит к увеличению X_{NO_x} . Для меднохромовых катализаторов получены зависимости количества образующихся оксидов азота и X_{NO_x} от концентрации активного компонента (CuCr_2O_4) в катализаторе. Концентрация NO_x и X_{NO_x} увеличиваются в ряду $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 < 5\% \text{ CuCr}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 < 11\% \text{ CuCr}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 < 30\% \text{ CuCr}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

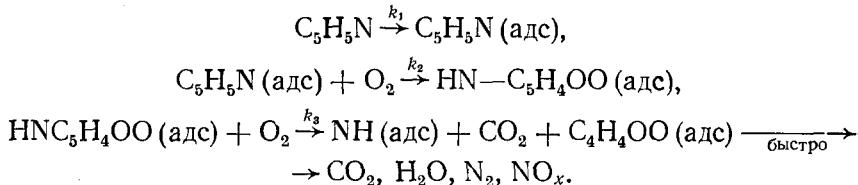
Таблица 3

Образование оксидов азота при полном окислении азотсодержащих соединений на катализаторе 30% $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [165—167]

Соединение	Навеска катализатора, г	c_{RN} , об.-%	T , К	c_{NO_x} , млн^{-1}	X_{NO_x} , %
Ацетонитрил	0,53	1,09	623	16	0,2
	0,53	0,95	723	26	0,3
	7,04	2,45	768	159	0,7
Диметилформамид	3,17	0,66	673	17	0,3
	3,17	0,66	723	234	3,6
Пиридин	2,28	1,09	673	122	1,1
	2,28	1,09	723	588	5,4
	15,06	0,95	793	1 336	14,4
Нитрометан	1,19	1,07	673	7 910	76,8
	6,05	1,07	758	10 220	99,2

В табл. 3 приведены данные о влиянии природы окисляемого соединения на выход NO_x в области высоких температур (> 620 К) на катализаторе 30% $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Максимальное количество NO_x образуется при окислении нитрометана, что связано, по-видимому, с наличием NO_2 -группы в молекуле. На основании совокупности найденных кинетических зависимостей, а также литературных данных о формах адсорбции пиридина и о глубоком окислении органических соединений была предложена

следующая схема механизма превращения пиридина [168, 169]



В первой стадии пиридин адсорбируется на поверхности, во второй происходит разрыв ароматического кольца и в третьей — разрыв связи C—N с образованием поверхностных групп. Вытекающие из этой схемы кинетическое уравнение при допущении $k_1 p_{\text{C}_5\text{H}_5\text{N}} \gg k_2 p_{\text{O}_2}$ и $k_3 p_{\text{O}_2}$ имеет вид $w = -kp_{\text{O}_2}$, оно адекватно описывает экспериментальные данные. Следует подчеркнуть, что все наблюдения указывают на разрыв связей C—N на первых стадиях процесса окисления. Среди продуктов реакции не обнаружены соединения с такой связью, в том числе HCN. Более того, в специальных опытах по окислению пиридина и ацетонитрила в условиях недостатка кислорода конверсия связанного азота в NH_3 достигала 10%, а HCN образовывался в следовых количествах. Окислительные превращения образующихся поверхностных групп типа NH_x , видимо, протекают по схеме, предложенной для реакции окисления аммиака [148]

- 1) $\text{NH} \text{ (адс)} + \text{O} \text{ (адс)} \rightleftharpoons \text{HNO} \text{ (адс),}$
- 2) $\text{NH} \text{ (адс)} + \text{HNO} \text{ (адс)} \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O},$
- 3) $\text{HNO} \text{ (адс)} + \text{HNO} \text{ (адс)} + \text{O} \text{ (адс)} \rightleftharpoons 2\text{NO} + \text{H}_2\text{O},$
- 4) $\text{NO} + \text{O} \text{ (адс)} \rightleftharpoons \text{NO}_2.$

По-видимому, на оксидных катализаторах преимущественно протекают стадии 1 и 2, тогда как на алюмоплатиновых существенный вклад вносят также стадии 3 и 4, т. е. катализаторы отличаются соотношением констант скоростей соответствующих стадий.

На основании проведенных исследований сделан вывод, что возможными путями снижения выбросов оксидов азота при каталитическом сжигании азотсодержащих топлив являются использование оксидных катализаторов, снижение температуры и уменьшение коэффициента избытка воздуха.

3. Закономерности образования топливных NO_x при каталитическом сжигании топлив

В последние годы появился ряд исследований превращений азота топлив при их каталитическом сжигании [130, 134, 170—182]. На выход топливных NO_x влияют температура сжигания, коэффициент избытка воздуха α , содержание азота в топливе и природа катализатора (табл. 4).

Как было установлено [171], при сжигании смесей пропана с аммиаком и метиламином вид азотсодержащей добавки не влияет на выход оксидов азота. Конверсия азота в NO_x повышается с ростом температуры [171, 172]. Так, при сжигании пропана с добавками NH_3 и CH_3NH_2 величина X_{NO_x} возрастает с 30% при 1100 К до 80% при 1400 К. Дальнейшее повышение температуры до 1600 К практически не вызывает увеличения X_{NO_x} , которая составляет 80—90% [171].

Наиболее подробно исследована зависимость степени превращения азота топлива в NO_x от коэффициента избытка воздуха α . В области $1,2 \leq \alpha \leq 2,0$ степень превращения связанного азота в оксиды мало зависит от α и уменьшается в 2—3 раза при приближении состава топливо-воздушной смеси к стехиометрическому [130, 170—181]. При $\alpha \leq 1$ в продуктах сгорания присутствуют аммиак и цианистый водород. В этих условиях уменьшение количества воздуха приводит к дальнейшему снижению концентрации NO_x за счет роста концентраций N_2 , NH_3 и HCN [130, 131, 170]. При определенных значениях α , лежащих обычно в пределах 0,6—0,9, достигается максимальная степень превращения связан-

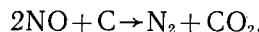
Образование NO_x при катализитическом сжигании топлива (литературные данные)

Таблица 4

Сжигаемое топливо	Катализатор	Азотсодержащая добавка	N_T^* , %	T , К	α	Исследована зависимость X_{NO_x} от				Ссылки
						α	N_T	типа катализатора	температуры	
$\text{CO} + \text{H}_2 + \text{CH}_4 + \text{N}_2$ (модельная смесь)	2,1—6,3% Pt на монолитном носителе с переменным сечением каналов	NH_3	0,0471	1273	0,4—2,3	+	—	—	—	[174]
CH_4	То же	NH_3	0,9417	1273	0,4—2,3	+	—	—	—	[174]
CH_4 , C_3H_8	Pt, $\text{NiO} + \text{Pt}$ на монолитном носителе	NH_3 или CH_3NH_2	0,003—3,6	1100—1600	0,6—2,2	+	+	+	+	[171]
C_3H_8	0,18% Pt на монолитном кордиерите, покрытом Al_2O_3	NH_3	2,0	1000	0,8—1,0	+	+	—	—	[175]
$\text{CO} + \text{H}_2 + \text{CH}_4 + \text{N}_2$ (модельная смесь)	Pt/ Al_2O_3 , NiO/ZrO_2	NH_3	0,05—0,24	1480	0,4—1,2	+	—	+	—	[177]
C_3H_8 , CH_4	Благородный металл на монолитном носителе	NH_3	0,2	1000—1500	0,5—4,3	+	—	—	—	[130]
CH_4	Co_2O_3 , $\text{NiO} + \text{Pt}$, $\text{Co}_2\text{O}_3 + \text{Pt}$, Pt на монолитном носителе	NH_3	0,2—2,0	1100—1900	0,5—2,0	+	+	—	+	[172]
CH_4	То же	»	»	»	»	+	+	+	+	[176]
C_3H_8	5,63% $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Co}_2\text{O}_3$	NH_3	1,0	1200—1300	0,5—1,8	+	—	—	+	[178]
Керосин	0,2% Pt на носителе с сотовой структурой	$\text{C}_6\text{H}_6\text{N}$	0,3	1470—1770	0,9—1,1	+	—	—	—	[134]
Дизельное топливо	2% Pt на монолитном носителе	$\text{C}_6\text{H}_6\text{N}$	0,125; 0,535	1000—1700	1,0—4,0	—	+	—	—	[179]
Дизельное топливо	5,3% Pt на монолитном носителе	нет	0,0135	1100—1400	1,0	не зависит от условий				[182]
Искусственные жидкые топлива из угля, дизельное топливо	2% Pt/ Al_2O_3 , 2% Pt на монолитном носителе	нет	0,31—0,86	1370—1530	0,7—1,7	+	—	—	—	[180]
Дизельное топливо	Благородный металл на монолитном носителе	$\text{C}_6\text{H}_6\text{N}$	0,5	1000—1500	2,0—3,5	+	—	—	—	[181]
Мазут	Монолитный с переменным сечением каналов	нет	0,85	1370—1930	0,8—3,0	+	—	—	—	[170]

Примечание. Для жидких топлив содержание азота в топливе указано в массовых, для газообразных — в объемных процентах.

ного азота в N_2 (до 80—90%). Поэтому предложено [171] проводить каталитическое сжигание в две стадии: на первой стадии создают $\alpha < 1$ (обычно от 0,5 до 0,9), а на второй подают избыток воздуха для дожигания несгоревших веществ. В среднем для всего процесса $\alpha \geq 1$. Двустадийное каталитическое сжигание при температуре 1400—1500 К обеспечивает снижение конверсии топливного азота в оксиды с 80—100% (при одностадийном сжигании) до 10—30% [130, 172, 176, 177]. Однако при этом на первой стадии наблюдается повышенная дезактивация катализатора вследствие его закоксования [172]. Предложена схема двустадийного сжигания жидких азотсодержащих топлив с использованием катализатора только на второй стадии [134]. Существенное уменьшение выхода NO_x достигается за счет взаимодействия образующихся оксидов азота с сажей



Снижение концентрации NO_x в отходящих газах таких установок может происходить также благодаря взаимодействию NO с CO [172].

Большое влияние на выход топливных оксидов азота оказывает природа катализатора. Использование оксидных катализаторов позволяет достичь более низких степеней превращения связанного азота в NO_x , чем при использовании катализаторов на основе благородных металлов. При одностадийном сжигании в избытке воздуха газообразного топлива с добавкой NH_3 [177] конверсия связанного азота в NO_x составляет 70—80% на катализаторе NiO/ZrO_2 и 90—95% на Pt/Al_2O_3 (температура сжигания 700—900 К). При стадийном сжигании с использованием на первой стадии катализатора NiO/ZrO_2 степень превращения связанного азота в NO_x составляет 10%, в то время как на платиновом катализаторе в оксидах превращается 35% азота топлива.

Исследовано сжигание смесей пропана с аммиаком на катализаторе, содержащем оксиды хрома и кобальта [178]. Профиль температур в слое влияет на выход оксидов азота. В оптимальных режимах при $\alpha > 1$ удается снизить степень превращения связанного азота в NO_x до 5—20%.

При повышении давления может происходить как увеличение [179], так и уменьшение [172, 176] выхода NO_x . Столь же неоднозначны данные по влиянию содержания азота в топливе на степень конверсии связанного азота в оксиды: увеличение концентрации связанного азота (в виде NH_3) в газообразном топливе сопровождалось и уменьшением [171] и увеличением [175] X_{NO_x} . Увеличение содержания пиридина в жидким топливе приводило к некоторому снижению X_{NO_x} [179]. В целом проблема снижения выбросов топливных NO_x при сжигании топлив в неподвижном слое катализатора требует дальнейшей проработки.

В работах [164, 183—187] рассмотрены закономерности образования оксидов азота при сжигании азотсодержащих топлив в кипящем слое гранулированных катализаторов, специально разработанных для каталитических генераторов тепла. Эксперименты проводили на пилотной установке мощностью 20 кВт. Первоначально были проведены опыты по сжиганию в КГТ топлив, практически не содержащих связанного азота, с целью определения возможного вклада термических NO_x в общее количество оксидов азота. При сжигании n -декана, дизельного и печного топлива на катализаторах, содержащих 5 и 30% $CuCr_2O_4$ на $\gamma-Al_2O_3$, наблюдавшиеся значения c_{NO_x} не превышали 10 млн⁻¹, т. е. равновесной концентрации, рассчитанной для 1000 К и $\alpha = 1,1$ [164].

Закономерности образования топливных NO_x изучали, сжигая как топлива с естественным содержанием связанного азота 0,1% (мазуты М 100 и М 40), так и специально приготовленные смеси топлив с азотсодержащими добавками. При сжигании дизельного топлива с добавками пиридина, создающими концентрации азота до $N_t = 1$ мас.%, профили концентраций CO_2 и NO_x увеличивались по высоте реактора симбатно и на высоте, на которой достигалась полная конверсия топлива (500—600 мм), выходили на постоянный уровень [164]. Оксиды азота образовывались в процессе каталитического окисления топлива в кипящем слое:

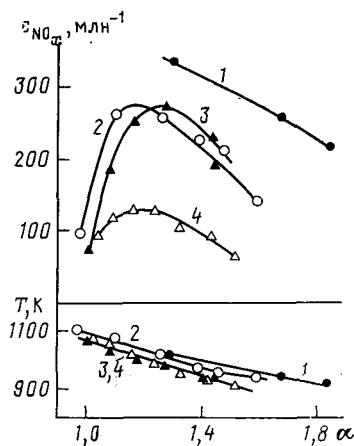


Рис. 4

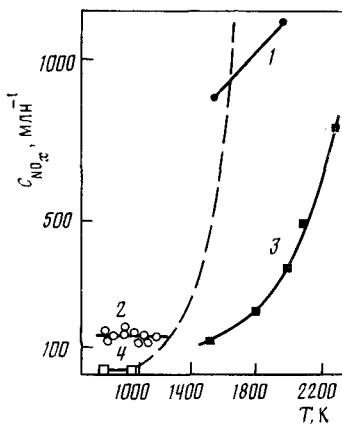


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость концентрации NO_x и температуры слоя от величины α при сжигании смеси дизельного топлива с пиридином [187] на катализаторах: 1 — $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; 2 — оксиднохромовом; 3 — 25% $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; 4 — 5% $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Рис. 5. Зависимость концентрации топливных (1, 2) и термических (3, 4) NO_x от температуры при факельном (1, 3) и катализитическом (2, 4) сжигании ($\alpha=1,1$); данные по топливным NO_x получены при $N_t=1$ мас.%; пунктирная линия — равновесные значения NO_x [1, 2, 187]

катализатора, дополнительного образования NO_x над слоем не наблюдалось.

При сжигании модельных смесей изопропанола с азотсодержащими соединениями (капролактам, ацетонитрил,monoэтаноламин или пиридин) конверсия связанного азота в NO_x определялась в основном условиями сжигания и мало зависела от природы окисляемого азотсодержащего вещества. При температуре слоя катализатора 1023 К, $N_t=1$ мас.% и $\alpha=1,22$ степень превращения азота в NO_x составляет 11—15% [185, 187].

Зависимость концентрации NO_x от α изучали при сжигании мазутов М 40 и М 100 с добавками нитрата аммония и пиридином на катализаторе $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [183, 184]. Полученные кривые имели максимум, при приближении α к 1 концентрация NO_x снижалась. При содержании связанного азота 0,2% концентрация NO_x составляла 40—80 млн^{-1} , а при $N_t=1\%$ 80—150 млн^{-1} , что значительно ниже, чем при факельном сжигании таких топлив [4, 21]. Степень превращения связанного азота в NO_x составляет от 5 до 15%.

Зависимость X_{NO_x} от N_t изучали, сжигая смеси изопропилового спирта с пиридином и дизельного топлива с пиридином [185, 187]. С увеличением N_t концентрация NO_x растет, но степень превращения X_{NO_x} снижается. Обезвреживание промышленных стоков с высоким содержанием связанного азота может быть осуществлено путем их сжигания в КГТ. Даже при $N_t=8\%$ концентрация NO_x составляет менее 520—540 млн^{-1} , что существенно ниже значения 3000—5000 млн^{-1} , ожидаемого при факельном сжигании аналогичной смеси [185, 187].

Природа активного компонента катализатора, используемого в КГТ, также влияет на образование NO_x при сжигании азотсодержащих топлив (рис. 4). Наибольшее количество оксидов азота дают алюмоплатиновые катализаторы, меньше оксидные катализаторы, причем, в полном согласии с экспериментом [186, 187], снижение концентрации активного компонента нанесенного катализатора способствует падению эмиссии оксидов азота (рис. 4). Повышение температуры приводит к росту концентрации оксидов азота (при увеличении температуры на 150 К концентрация NO_x удваивается) [187].

Проанализируем сколько оксидов азота выделяется при сжигании топлив в КГТ и при традиционном факельном сжигании [1, 2, 21] в срав-

нении с уровнем c_{NO_x} , рассчитанным из констант равновесия реакции $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$ при $\alpha = 1,1$ (рис. 5). В области температур (1500—2000 К), где осуществляют реальное сжигание, расчетная величина равновесной концентрации NO_x изменяется от 400 до 2500 млн⁻¹ [1]. Наблюдаемые при факельном сжигании концентрации NO_x ниже этих значений, поскольку из-за недостаточности времени пребывания топливно-воздушной смеси в камере сжигания равновесие не успевает установиться. При катализитическом сжигании выход термических NO_x крайне низок (менее 5 млн⁻¹), а концентрация топливных NO_x выше равновесных значений, отвечающих температурному интервалу такого способа сжигания, но в 5—10 раз ниже, чем при факельном сжигании в топочных устройствах.

Катализитическое сжигание можно успешно применять в различных бытовых и промышленных топочных установках для уменьшения химического недожога топлива и снижения выброса термических NO_x . Однако проблема снижения выброса топливных NO_x , образующихся при сжигании топлив, содержащих связанный азот, в установках с платиновыми катализаторами, работающими при высоких температурах и тепловых нагрузках, еще не решена. Исследование кинетики окисления азотсодержащих соединений на твердых катализаторах показывает, что снижение выхода топливных NO_x можно достичь, используя вместо платиновых катализаторов, оксидные, уменьшая температуру и доводя коэффициент избытка воздуха до значений, близких к единице. Снижение температуры обычно сопровождается падением мощности и КПД устройства. Использование кипящего слоя в катализитических генераторах тепла позволяет осуществлять технологические процессы при высокой тепловой нагрузке и низкой температуре в зоне сгорания (770—1070 К), благодаря совмещению процессов тепловыделения и теплосъема в едином слое катализатора. Важно подчеркнуть, что понижение концентрации оксидов азота при катализитическом сжигании обеспечивается самим методом сжигания, подбором оптимальных условий процесса и катализаторов. При этом не возникает необходимости в дорогостоящей очистке дымовых газов от оксидов азота.

ЛИТЕРАТУРА

1. Уорк К., Уорнер С. Загрязнение воздуха, источники и контроль. М.: Мир, 1980. 540 с.
2. Сигал И. Я. Защита воздушного бассейна при сжигании топлива. Л.: Недра, 1988. 312 с.
3. Зельдович Я. Б., Садовников П. Я., Франк-Каменецкий Д. А. Окисление азота при горении. М.: Изд-во АН СССР, 1947. 146 с.
4. Fenimore C. P.//Proc. XIII Intern. Symp. on Combustion. Pittsburgh, 1971. P. 373.
5. Батуева И. Ю., Гайле А. А., Поканова Ю. В. и др. Химия нефти. Л.: Химия, 1984. 360 с.
6. Sloan T. M., Brudzynski R. J., Ratcliff J. W.//Combustion and Flame, 1980. V. 38. P. 89.
7. Houser T. J., Hull M., Alway R. M., Biftu T.//Int. J. Chem. Kinet. 1980. V. 12. P. 569.
8. Houser T. M., McCarville M. E., Houser B. D.//Comb. Sci. and Techn. 1980. V. 27. P. 183.
9. Morley C.//Combustion and Flame. 1976. V. 27. P. 189.
10. Fenimore C. P.//Ibid. 1976. V. 26. P. 249.
11. Houser T. J., McCarville M. E., Houser B. D.//Combust. Sci. and Techn. 1982. V. 29. P. 101.
12. Haynes B. E., Fenimore C. P.//Proc. XVII Intern. Symp. on Combustion. Pittsburgh, 1979. P. 661.
13. Morley C.//Proc. XVIII Intern. Symp. on Combustion. Pittsburgh, 1981. P. 23.
14. England G. G., Heat M. P., Pershing D. V.//Ibid. P. 163.
15. Pershing D. W., Martin G. B.//Proc. XVII Intern. Symp. on Combustion. Pittsburgh, 1979. P. 715.
16. Тумановский А. Г., Тульский В. Ф., Липштейн Р. А.//Теплоэнергетика. 1983. № 2. С. 53.
17. Отс А. А., Егоров Д. М., Саар К. Ю.//Там же. 1979. № 4. С. 68.
18. Tang S.-K., Churchill S. W.//Proc. XVIII Intern. Symp. on Combustion. Pittsburgh, 1981. P. 73.
19. Сигал И. Я.//Окислы азота в продуктах сгорания топлив. Киев: Наук. думка, 1981. С. 3.
20. Отс А. А., Егоров Д. М., Саар К. Ю.//Теплоэнергетика. 1982. № 12. С. 15.
21. Котлер В. Р.//Окислы азота в дымовых газах котлов. М.: Энергоатомиздат, 1987. С. 144.

22. Теплоэнергетика и теплотехника. Общие вопросы. Справочник./Под ред. В. А. Григорьева и В. М. Зорина. М.: Энергия, 1980. С. 528.
23. Кулик О. Н./Предотвращение образования окислов азота в продуктах сгорания топлива. М.: Изд-во ВИНИТИ, 1980. С. 92.
24. Цирульников Л. М., Васильев В. П./Окислы азота в продуктах сгорания топлив. Киев: Наук. думка, 1981. С. 28.
25. Равич М. Б./Эффективность использования топлива. М.: Наука, 1977. С. 344.
26. Сборник законодательных, нормативных и методических документов для экспертизы воздухоохраных мероприятий. Л.: Гидрометеоиздат, 1986.
27. Вахирев В. Н., Ореховская Л. Н./Охрана окружающей среды (Минск). 1983. № 2. С. 3.
28. Tsukalani T., Shigemitsu K./Sci. Total Environm. 1988. V. 34. P. 1.
29. GWF Gas/Erdgas. 1987. B. 128. S. 137.
30. Котлер В. Р./Энергохозяйство за рубежом. 1982. № 6. С. 5.
31. Harrison B., Wyatt M., Gough K. G./Catalysis: Specialist Periodic Reports. V. 5. L.: Chem. Soc. 1981. P. 161.
32. Bosch H., Janssen F./Catalysis Today. 1988. V. 2. P. 369.
33. Котлер В. Р. Снижение выбросов оксида азота котлами ТЭС при сжигании органического топлива. Сер. «Котельные установки и водоподготовка» (Итоги науки и техники). М.: Изд-во ВИНИТИ, 1987. Вып. 7. С. 60.
34. Kato A., Matsuda S., Kamo T. et al./J. Phys. Chem. 1981. V. 85. P. 4099.
35. Odenbrand C. U. I., Andersson L. A. N., Brandin J. G. M., Lundin S. T./Appl. Catal. 1986. V. 27. P. 363.
36. Bosch H., Janssen F. J. J. G., van den Kerkhof F. M. G. et al./Ibid. 1986. V. 25. P. 239.
37. Morikawa S., Takanashi K., Soshida H. et al./Proc. VIII Intern. Congr. on Catal. West. Berlin, 1984. V. 3. P. 661.
38. Weber E., Hübner K./Energie. 1986. B. 38. N 4. S. 10.
39. Заявка 58-45887 Япония, 1983.
40. Заявка 58-13217 Япония, 1983.
41. Заявка 56-42330 Япония, 1981.
42. Заявка 57-54171 Япония, 1982.
43. Заявка 59-21659 Япония, 1984.
44. Заявка 57-55458 Япония, 1982.
45. Заявка 60-50489 Япония, 1985.
46. Заявка 59-4176 Япония, 1984.
47. Заявка 57-6966 Япония, 1982.
48. Заявка 59-32182 Япония, 1984.
49. Заявка 57-16860 Япония, 1982.
50. Заявка 1590451 Великобритания, 1981.
51. Заявка 59-3210 Япония, 1984.
52. Заявка 57-46890 Япония, 1982.
53. Заявка 56-47812 Япония, 1981.
54. Заявка 57-9842 Япония, 1982.
55. Заявка 58-52698 Япония, 1983.
56. Пат. 4289653 США, 1981//РЖХим, 1982, 13Л226.
57. Заявка 59-32170 Япония, 1984.
58. Заявка 60-9863 Япония, 1985.
59. Заявка 58-14817 Япония, 1983.
60. Заявка 56-53417 Япония, 1981.
61. Заявка 57-27736 Япония, 1982.
62. Заявка 58-9694 Япония, 1983.
63. Заявка 57-9850 Япония, 1982.
64. Заявка 59-26341 Япония, 1984.
65. Заявка 59-26340 Япония, 1984.
66. Пат. 4358428 США, 1982.
67. Заявка 60-52856 Япония, 1985.
68. Заявка 60-29288 Япония, 1985.
69. Заявка 58-20304 Япония, 1983.
70. Заявка 57-35055 Япония, 1982.
71. Заявка 56-30067 Япония, 1981.
72. Заявка 59-23136 Япония, 1983.
73. Заявка 58-20305 Япония, 1983.
74. Заявка 58-20303 Япония, 1983.
75. Заявка 61-33619 Япония, 1986.
76. Заявка 60-50488 Япония, 1985.
77. Заявка 58-44404 Япония, 1983.
78. Заявка 58-12057 Япония, 1983.
79. Заявка 60-43170 Япония, 1985.
80. Заявка 2582964 Франция//С. А. 1987, 106.
81. Заявка 61-29776 Япония, 1986.
82. Harrison B., Diwell A. F., Wyatt M./Platinum Metals. Rev. 1985. V. 29. P. 50.
83. Tsai J., Agrawal P. K., Foley J. M. et al./J. Catal. 1980. V. 61. P. 192.
84. Tsai J., Agrawal P. K., Sullivan D. R. et al./Ibid. 1981. V. 61. P. 204.
85. Seyama T., Arakawa T., Matsuda T. et al./Ibid. 1977. V. 48. P. 1.
86. Mizumoto M., Yamazce N., Seyama T./Ibid. 1979. V. 59. P. 319.

87. *Kasaoka S., Sasaoka E.*//Int. Chem. Eng. 1977. V. 17. P. 300.
88. *Nishijima A., Kiyozumi Y., Ueno A. et al.*//Bull. Chem. Soc. Japan. 1979. V. 52. P. 3724.
89. *Matsuda S., Kato A.*//Appl. Catal. 1983. V. 8. P. 149.
90. *Miamoto A., Yamazaki Y., Inomata M., Murakami Y.*//J. Phys. Chem. 1981. V. 85. P. 2366.
91. *Odenbrand C. U., Lundin S. T., Andersson L. A. H.*//Appl. Catal. 1985. V. 18. P. 335.
92. *Otto K., Shelef M., Kummer J. T.*//J. Phys. Chem. 1970. V. 74. P. 2690.
93. *Gasior M., Haber J., Machej T., Creppe T.*//J. Molec. Catal. 1988. V. 43. P. 359.
94. *Forstenlehner L.*//Österr. Ing. und Archet. Z. 1985. B. 130. S. 345.
95. *Hamau L., Tieman P.*//Energie. 1986. B. 38. N 9. S. 28.
96. *Schobucher B., Fritz P.*//VGB Kraftwerkstechn. 1987. B. 67. S. 245.
97. *Schaller W.*//Riv. Combust. 1986. V. 40. P. 273.
98. *Bers K., Ehner G., Michel B., Wilken R.*//Elektrizitätswirtschaft. 1987. B. 66. S. 198.
99. *Herrlande B.*//ASEA Journal. 1986. V. 59. № 2. P. 12.
100. *Schrod M., Semel J., Steiner R.*//Chem. Ing. Techn. 1985. B. 57. S. 717.
101. Elektrizitätswirtschaft. 1987. B. 39. № 3. S. 99.
102. *Collins P. M. D.*//Platinum Metals Rev. 1986. V. 30. P. 141.
103. *Боресков Г. К.* Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1986. 303 с.
104. *Каденаци Б. М., Сакеев В. И., Коробской Б. С.*//Проблемы кинетики и катализа. М.: Наука, 1981. Т. 18. С. 168.
105. *Алхазов Т. Г., Марголис Л. Я.*//Глубокое катализитическое окисление органических веществ. М.: Химия, 1985. С. 186.
106. *Prasad R., Kennedy L. A., Ruckenstein E.*//Combust. Sci. Techn. 1980. V. 22. P. 271.
107. *Prasad R., Tsai H. L., Kennedy L. A., Ruckenstein E.*//Ibid. 1980. V. 26. P. 51.
108. *Trimm D. L.*//Appl. Catal. 1983. V. 7. P. 249.
109. *Prasad R., Kennedy L. A., Ruckenstein E.*//Catal. Rev.—Sci. Eng. 1984. V. 26. P. 1.
110. *Pfefferle L. D., Pfefferle W. C.*//Ibid. 1987. V. 29. P. 219.
111. *Боресков Г. К., Левицкий Э. А., Имагилов З. Р.*//Журн. Всесоюзн. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева. 1984. Т. 29. С. 379.
112. *Kesselring J. P.*//Adv. Combust. Methods. L.: Academic Press, 1986. P. 238.
113. *Budd A. E. R.*//Platinum Metals Rev. 1984. V. 28. P. 115.
114. *Войчак Г. В., Билецкий В. Д., Арициховский В. И. и др.* А. с. 1318764 СССР//Б. И. 1987. № 23. С. 125.
115. *Полозов И. А.*//Газовая пром-сть. 1969. № 10. С. 40.
116. *Уткин Д. С., Чепурин А. Г.*//Там же. 1969. № 10. С. 24.
117. *Равич М. Б.* Иаз и его применение в народном хозяйстве. М.: Наука, 1974. 224 с.
118. *Баранов В. А., Добровольский В. Д., Кондратьев С. П. и др.* А. с. 715893 СССР//Б. И. 1980. № 6. С. 179.
119. *Sicardi S., Specchia V., Ferrero F., Oranetto A.*//Riv. Combust. 1980. V. 34. P. 32.
120. *Trimm D. L., Lam C. W.*//Chem. Eng. Sci. 1980. V. 35. P. 1405.
121. *Trimm D. L., Lam C. W.*//Ibid. 1980. V. 35. P. 1731.
122. *Landau D., Arlington A.* Пат. 4588377 США 1985.
123. *Enge B. E.* Пат. 4364727 США 1982.
124. Заявка 2156964 Великобритания, 1985.
125. *Angelo L. C.*//IV Workshop on Catalytic Combustion. Cincinnati. 1980. P. 322.
126. *Fukigawa H., Ishikawa Y.*//Ibid. P. 349.
127. *Церканович А. Е., Коул Р. Б., Стивенс Д. Г.*//Тр. Амер. общества инженеров-механиков. Электрические машины и установки. М.: Мир, 1977. Т. 99А. № 4. С. 106.
128. *Декорсо С. М., Мамфред С., Кэрруба Р. Б., Хек Р.*//Там же. С. 16.
129. *Enga B. E., Thompson D. T.*//Platinum Metals. Rev. 1979. V. 23. P. 134.
130. *Krill W. V., Kesselring J. P., Chu E. K., Kendall R. M.*//Mech. Eng. 1980. V. 102. P. 28.
131. *Flanagan P., Norster G. R., Carruba R. V.*//J. Energy. 1979. V. 3. P. 76.
132. *Parkinson J.*//Chem. Eng. News. 1981. V. 88. P. 51.
133. *Acres G. J. K.*//Platinum Metals. Rev. 1970. V. 14. P. 2.
134. *Sadakata M., Navada M., Imagawa M. et al.*//Int. Chem. Eng. 1981. V. 21. P. 303.
135. *Tucci E. R.*//Hydrocarbon Processing. 1982. V. 61. P. 159.
136. *Боресков Г. К.*//Вестн. АН СССР. 1980. № 12. С. 46.
137. *Боресков Г. К., Левицкий Э. А. с. 826798 СССР//Б. И. 1983. № 20. С. 198.*
138. *Boreskov G. K., Levitskii E. A., Ismagilov Z. R.*//Kagaki to Kogyo. 1985. V. 38. P. 262.
139. Пат. 1161722 Франция, 1958.
140. *Marshall L. J.* Пат. 311378 США, 1958.
141. Пат. 785398 Великобритания, 1957.
142. Пат. 792682 Великобритания, 1958.
143. Заявка 60-29847 Япония, 1985.
144. Заявка 61-20764 Япония, 1986.
145. *Molayet B. N.* Пат. 4483259 США, 1984.
146. *Левицкий Э. А., Коротких В. Н. А. с. 948206 СССР//Б. И. 1983. № 19. С. 222.*
147. *Левицкий Э. А., Коротких В. Н., Никоро Ю. В., Малмыгин А. И. А. с. 1038759 СССР//Б. И. 1983. № 32. С. 159.*
148. Голодец Г. И. Гетерогенно-катализитические реакции с участием молекулярного кислорода. Киев: Наук. думка, 1977. 359 с.
149. *Карааваев М. М., Засорин А. П., Клещев Н. Ф.* Катализитическое окисление аммиака. М.: Химия, 1983. 231 с.

150. Ильченко Н. И.//Успехи химии. 1976. Т. 45. С. 2168.
151. Ильченко Н. И., Голобец Г. И.//Катализ и катализаторы. 1974. Вып. 11. С. 3.
152. Ильченко Н. И., Воротынцев В. М., Авилова И. М.//Кинетика и катализ. 1976. Т. 17. С. 378.
153. Neumann B., Manke G.//Z. Electrochem. 1929. В. 35. С. 751.
154. Балабанов В. П., Клешко А. В., Федюнина И. П.//Пром. и сан. очистка газов. 1978. № 2. С. 17.
155. Торопкина Г. Н., Вслодина Л. И., Терлянская А. Т.//Журн. прикл. химии. 1983. Т. 56. С. 1607.
156. Гавловская С. С., Плехоткин В. Ф.//Охрана окружающей среды и очистка промышленных выбросов. М.: НИИТЭХИМ, 1983. Вып. 1. С. 5.
157. Плехоткин В. Ф., Елагина И. П., Шевелева Т. Б.//Разработка и исследование катализаторов органического синтеза. Л.: ГИПХ, 1983. С. 44.
158. Насиров П., Мачсузова Г. Р., Джаббиров Р. М., Юнсурев М. П.//Тез. докл. IV Всесоюз. симп. «Гетерогенный катализ в химии гетероциклических соединений». Рига: Ин-т органического синтеза АН Латв. ССР, 1987. С. 104.
159. Иванов В. В., Хамзина А. Х., Таликов Г. Ш.//Там же. С. 102.
160. Мусаев М. Н., Жамгарян И. А., Мирхарахимов М. С. и др.//Там же. С. 105.
161. Сергеева Т. Ю., Некрасов Н. В., Гайдай Н. А., Киперман С. Л.//Хим. пром-сть. 1981. № 3. С. 145.
162. Сергеева Т. Ю., Некрасов Н. В.//Матер. III Всесоюз. конф. по механизму катализических реакций. Новосибирск: Ин-т катализа, 1982. Ч. 1. С. 155.
163. Ismagilov Z. R., Kerzhentsev M. A., Besedin V. I., Susharina T. L.//React. Kinet. Catal. Lett. 1983. V. 23. P. 43.
164. Исмагилов З. Р., Керженцев М. А., Ушаков В. А. и др.//Докл. VI Советско-Японск. сем. по катализу//Новосибирск, 1983. С. 226.
165. Сушарина Т. Л., Керженцев М. А., Жаркова О. Ю. и др.//Матер. IV Всесоюз. конф. по катализической очистке газов Алма-Ата: Наука, 1985. Ч. 2. С. 32.
166. Susharina T. L., Kerzhentsev M. A., Podyacheva O. Yu., Ismagilov Z. R.//React. Kinet. Catal. Lett. 1986. V. 31. P. 27.
167. Susharina T. L., Kerzhentsev M. A., Podyacheva O. Yu., Ismagilov Z. R.//Ibid. 1986. V. 31. P. 35.
168. Исмагилов З. Р., Керженцев М. А., Сушарина Т. Л., Арендарский Д. А.//Тез. докл. IV Всесоюз. симп. «Гетерогенный катализ в химии гетероциклических соединений». Рига: Ин-т органического синтеза АН Латв. ССР, 1987. С. 103.
169. Ismagilov Z. R., Kerzhentsev M. A., Susharina T. L.//J. Colloq. Franco-Sovet. de Catalyse. Strasbourg, 1986. P. 40.
170. Pogson J. T., Mansur M. N.//Proc. III Workshop on Catalytic Comb. Asheville, 1978. P. 111.
171. Chu E. K., Kesselring J. P.//Ibid. P. 299.
172. Kesselring J. P., Krill W. V., Atkins H. L., Kendal R. M.//EPA Japer 600/7-79-81. August 1979.
173. Kesselring J. P., Krill W. V., Martin G. B. Пат. 4354821 США, 1982.
174. Folsom B. A., Courtney C., Heap M. P.//Proc. III Workshop on Catal. Comb. Asheville, 1978. P. 345.
175. Mathews R. D., Graham M. L., Lederman J. P.//Proc. IV Workshop on Catal. Comb. Cincinnati, 1980. P. 203.
176. Krill W. V., Kesselring J. P.//Proc. III Workshop on Catal. Comb. Asheville, 1978. P. 259.
177. Folsom B. A., Clark W. D., Courtney C. W., Heap M. P.//Proc. IV Workshop on Catal. Comb. Cincinnati, 1980. P. 432.
178. Prasad R., Kennedy L. A., Ruckenstein E.//Combust. Sci. Techn. 1981. V. 27. P. 45.
179. Anderson S. J., Friedman M. A., Krill W. V., Kesselring J. P.//ASME Paper 81-GT-43. December 5. 1980.
180. Tong H., Chu E. K., Snow G. C.//Proc. IV Workshop on Catal. Comb. Cincinnati, 1980. P. 490.
181. Chu E. K., Chang R., Tong H.//Ibid. P. 538.
182. Anderson D. N.//Proc. II Workshop on Catal. Comb. Asheville, 1978. P. 403.
183. Boreskov G. K., Levitskii E. A., Ismagilov Z. R.//Kagaki to Kogyo. 1985. V. 38. P. 262.
184. Исмагилов З. Р., Симонов А. Д., Керженцев М. А. и др.//Докл. I Советско-Индийск. сем. по катализу. Новосибирск, 1984. С. 260.
185. Исмагилов З. Р., Симонов А. Д., Керженцев М. А. и др.//Тр. междунар. школы-семинара «Проблемы тепло- и массообмена в современной технологии сжигания и газификации твердого топлива». Минск, 1984. С. 133.
186. Ismagilov Z. R., Kerzhentsev M. A., Simonov A. D., Susharina T. L.//Abstr. XXI Intern. Symp. on Combustion. Münich, 1986. P. 60.
187. Исмагилов З. Р., Керженцев М. А.//Матер. VII Всесоюз. симп. по горению и взрыву. Черноголовка, 1986. С. 93.