

НОВЫЕ МЕГАЛЛ- И УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИЕ КОНТАКТЫ ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ОТ ВРЕДНЫХ ПРИМЕСЕЙ

Вагрий Е. И., Попов В. Т., Словацкий Д. И., Липович В. Г.

Интенсификация хозяйственной деятельности привела в последние годы к угрожающему усложнению экологической обстановки в ряде регионов страны. Особую тревогу вызывают выбросы в атмосферу оксидов азота и углерода, сероводорода, органических сульфидов, цианистого водорода, аммиака, ацетилена, содержащихся в промышленных выбросах и отходах химической, нефтехимической, газовой, металлургической промышленности, в выхлопах автомобильного транспорта, ТЭЦ и т. д.

Для нефтеперерабатывающей и газовой отраслей промышленности страны в настоящее время характерно вовлечение в переработку и увеличение объемов использования новых типов нефти, газоконденсатов и попутных газов с высоким содержанием сероводорода и меркаптанов. Так, например, перспективные месторождения нефти (Тенгизское, Жана-жолское) и газовых конденсатов (Карачанакское, Астраханское, Оренбургское с прилегающими к ним нефтяными оторочками), характеризующиеся большой глубиной залегания (3500—5500 м), высоким давлением в устьях скважины (50—90 МПа) и повышенной температурой (80—125 °С), высоким газовым фактором (600—900 м³/т), содержат от 5 до 30 мас. % сероводорода, 2—15 мас. % диоксида углерода, наряду с метилмеркаптаном, сероксидом углерода и другими вредными веществами.

В отходящих и продувочных газах большинства химических производств, коксохимических заводов и других промышленных объектов также содержатся значительные концентрации примесей сероводорода, меркаптанов, оксидов азота и др. Существующие методы добычи, хранения, транспортировки и переработки не обеспечивают поддержания безопасной экологической обстановки в районах добычи и переработки этих продуктов.

Выхлопные газы двигателей внутреннего сгорания, теплоэлектростанций также вносят значительный вклад в загазованность больших городов, в частности, г. Москвы. Особую опасность для здоровья населения представляют оксиды азота, образующиеся при сжигании дизельного топлива, мазута и особенно природного газа. Так, перевод ТЭЦ на природный газ почти на порядок увеличил концентрацию оксидов азота; их концентрация в центре г. Москвы в несколько раз превышает ПДК. Достаточно сказать, что одна ТЭЦ мощностью 300 МВ ежегодно выбрасывает 194 т оксидов азота, 497 т диоксида серы, 630 т оксида углерода. Не менее опасны и полициклические ароматические углеводороды, также образующиеся при неполном сжигании дизельного топлива. Предельно допустимые концентрации по этим соединениям составляют 10⁻⁶ мг/м³; это на шесть порядков ниже, чем концентрация, например, оксида углерода и оксидов азота.

**Некоторые возможные реакции
компонентов экологически вредных газовых смесей**

Реакция	Тепловой эффект, ккал	Изменение свободной энергии ΔF^0 , ккал/моль
$2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \rightarrow 2\text{H}_2 + \frac{3}{8}\text{S}_8$	—	-16,5
$\text{H}_2\text{S} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{S} + \text{H}_2\text{O}$	+53	—
$\text{H}_2\text{S} + \frac{3}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$	+124	—
$2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{S}_2$	+106	—
$2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \frac{3}{2}\text{S}_2$	-11,45	-3,52
$\text{SO}_2 + 2\text{CO} \rightarrow 2\text{CO}_2 + \frac{1}{2}\text{S}_2$	—	-41,09
$\text{CO} + \frac{1}{2}\text{S}_2 \rightarrow \text{COS}$	—	-17,25
$\text{C} + \text{S}_2 \rightarrow \text{CS}_2$	—	-3,75
$\text{CO}_2 + \text{C} \rightarrow 2\text{CO}$	—	$\Delta H^0 = 40,79$
$2\text{SO}_2 + 2\text{C} \rightarrow 2\text{CO}_2 + \text{S}_2$	—	—

В настоящее время за рубежом разработано несколько вариантов каталитических систем на основе драгоценных металлов; ими в обязательном порядке снабжаются все выпускаемые автомобили. В нашей стране, к сожалению, в этом отношении имеется значительное отставание.

Особенностью большинства промышленных газовых выбросов современных производств является их многокомпонентность, что осложняет решение задачи их химической дезактивации из-за протекания целого комплекса различных химических превращений, приводящих к получению как безвредных, так и новых опасных веществ. Например, при наличии в газе таких компонентов, как диоксид серы, сероводород, угольная пыль (С), оксид углерода при обычных температурах процессов (200—500 °С) возможно протекание десятков реакций такого типа. Некоторые из них представлены в табл. 1.

Картина еще более усложняется, если присутствуют оксиды азота или аммиак. В общем случае ситуация сводится к протеканию целой последовательности окислительно-восстановительных реакций, где состав промежуточных и конечных продуктов довольно сложно или невозможно предсказать заранее. Для определения конечного состава смеси недостаточно знать только начальные концентрации; концентрация веществ является функцией времени, локальных градиентов температуры, специфики действия катализаторов. А ведь экологические задачи требуют практически полной нейтрализации вредных компонентов; концентрация большинства из них не должна превышать десятых и даже сотых долей миллиграмма на кубический метр. Поэтому от применяемых катализаторов требуется определенная полифункциональность, в том числе сочетание каталитической и адсорбционной активности.

Подобными свойствами обладают, в частности, активированные угли, однако ресурсы и стоимость не позволяют широко использовать их для очистки больших объемов промышленных газовых выбросов.

Нами предложено использовать для этих целей синтетические металл- и углеродсодержащие контакты, обладающие адсорбционной и полифункциональной каталитической активностью. Их образование происходит при каталитическом разложении углеводородов на *d*-металлах в определенном интервале температур. По сути дела это явление имеет место практически в каждом промышленном процессе каталитической переработки углеродсодержащего сырья (процессы каталитического крекинга, дегидрирования, риформинга и др.) и хорошо известно как крайне нежелательный процесс закоксовывания катализаторов; оно приводит к потере их активности и

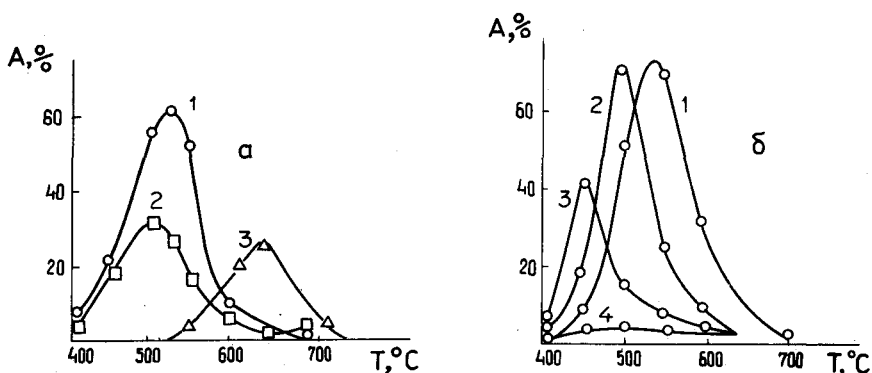


Рис. 1. Зависимость выхода активного углерода от температуры: а — для оксидов металлов (1 — NiO, 2 — Co_2O_3 , 3 — Fe_2O_3); б — для углеводородов (1 — C_8H_{18} , 2 — цикло- C_3H_{12} , 3 — C_7H_{16} , 4 — $\text{C}_3\text{H}_5\text{CH}_3$)

делает необходимой регенерацию катализаторов. Систематические исследования этого процесса, проводимые многими исследователями [1—4], показали, что образование углерода — процесс, протекающий по определенным закономерностям и может быть вполне управляемым. При этом структура образующегося углерода зависит как от природы металла, так и от условий зауглероживания.

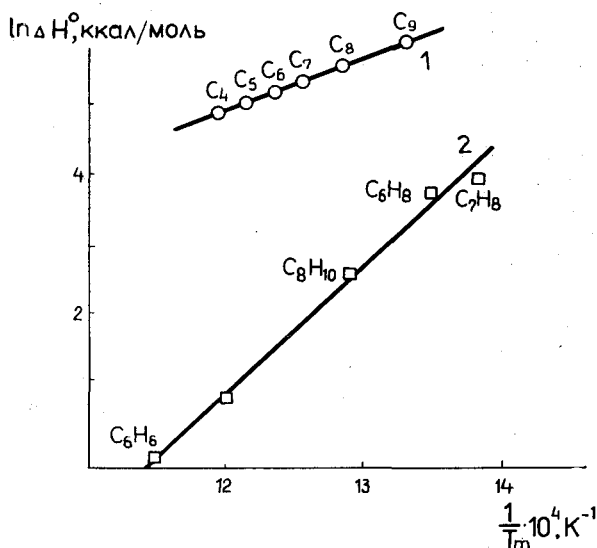


Рис. 2. Зависимость теплоты образования углеродного материала (ΔH^0) от оптимальной температуры процесса (T_m) для различных углеводородов: 1 — парафин; 2 — циклические (ароматические и непредельные) углеводороды

Типичная зависимость величины конверсии углеводородов в активный углерод от температуры имеет экстремальный характер (рис. 1). Величины оптимальных температур для ряда оксидов (рис. 1, а) и углеводородов (рис. 1, б) описываются обобщенными соотношениями в координатах обратная оптимальная температура — логарифм теплового эффекта образования ацетилена из данного сырья (рис. 2). Величины оптимальных температур различаются также для одного сырья для разных металлов. Нами получены обобщенные критериальные зависимости для такой много-

Рентгенофазовый анализ каталитического углерода (Дрон-2, линия CuK_α)

cNi , мас. %	$S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	d_{002} , Å	L_c , Å	L_a , Å	M , %	Ni	
						ОКР, Å	d , Å
0,9	166	3,45	88	94	92,5	—	2,037
2	161	3,46	87	100	91,0	360	2,041
2,8	156	3,41	103	95	92,0	210	2,034
4,5	146	3,41	116	95	87,0	275	2,033
6,0	135	3,42	100	100	91,7	290	2,035
10,0	74	3,40	110	90	82,5	200	2,032
100	—	—	—	—	—	—	2,03

параметрической системы, по которым можно найти оптимальные условия получения активного углерода, что позволяет прогнозировать процесс и управлять им. Показано, что, например, для C_8H_{10} оптимальная температура, согласно расчету, составляет 757 К, а экспериментально измеренная 768 К.

Исследования полученного активного углерода проводились различными физико-химическими методами. Определялись элементный состав, удельная поверхность, валентное состояние металла и рентгенофазовые характеристики углерода.

Установлено, что металлы, как правило, в готовом катализаторе находятся в нульвалентном (восстановленном) состоянии, но имеют искаженную кристаллическую решетку (табл. 2). В случае железа и кобальта обнаружено образование карбидов и цементидов, что не наблюдается в случае никеля. Частицы металла распределяются по слою катализатора с образованием кластеров с размерами 100—250 Å. По рентгеновским дифракционным спектрам для каталитического углерода определялись следующие структурные характеристики: межслоевые расстояния d_{002} , размеры областей когерентного рассеяния (ОКР), размеры псевдокристаллитов L_c и L_a , коэффициент дифракции M , характеризующий степень организации атомов углерода в графитоподобную структуру. Как видно из табл. 2, заметной корреляции этих характеристик от содержания никеля в каталитическом углероде не наблюдается.

Из приведенных данных видно также, что по мере накопления углерода происходит увеличение удельной адсорбционной поверхности и снижение концентрации металла, который сильно диспергируется растущим углеродом.

Удельная поверхность катализатора зависит от используемой матрицы, но, как правило, не превышает 240—260 $\text{мг}/\text{г}$ (по низкотемпературной адсорбции азота), т. е. существенно ниже, чем поверхность активированного угля (600—800 $\text{м}^2/\text{г}$). На снимке, полученном с помощью электронного микроскопа, видны углеродные волокна, содержащие металл (рис. 3).

Рассмотрим основные результаты, полученные при изучении активности катализаторов как на модельных смесях в лабораторных условиях с использованием импульсного метода, так и на промышленных газовых выбросах (табл. 3).

Кислород поглощается при температурах 300—350 °С. При обработке образца катализатора кислородом при 300° С выделения диоксида углерода, однако, не наблюдается. Кислород расходуется на окисление восстановительных центров никеля. При более высоких температурах кис-

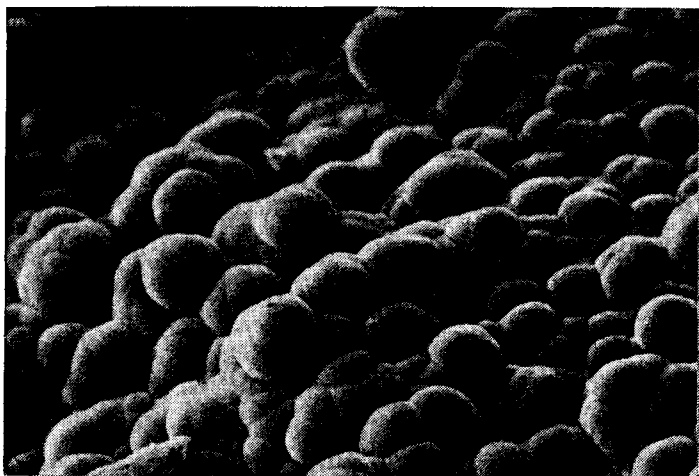


Рис. 3. Микрофотографии катализатора (на носителе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$); увеличение 500 (а) и 2000 (б)

лород расходуется также на окисление углерода катализатора, в результате чего наблюдается выделение диоксида углерода.

Оксид углерода поглощается при температурах 200—550° С. При этом начиная с 300° С начинается выделение основного продукта — диоксида углерода.

Таблица 3

Активность контактов в отношении некоторых газов

Газ	Температура поглощения, °С	Температура химических превращений, °С	Основной продукт
Кислород	300—350	>300	Диоксид углерода
Оксид углерода	200—250	>300	Диоксид углерода
Диоксид углерода	20—250	—	—
Оксид азота	50—250	>50	Азот
Сероводород	20 (плохо)	>20 *	Сера (S_8)
Аммиак	20—450	>20 *	Азот
Метан	450—600	>450	Оксид углерода, диоксид углерода, вода
Сероуглерод, цианистый водород	20	—	Сероуглерод, цианистый водород

* В присутствии окислителей.

Диоксид углерода поглощается катализатором в интервале температур от 20 до 250° С, причем максимум приходится на 50° С (1,22 см³/г). При температуре выше 200° С диоксид углерода может быть удален термодесорбцией.

Оксид азота поглощается в интервале температур 50—250° С, максимальное поглощение наблюдается при 150° С (1,54 см³/г). В этом же интервале температур происходит выделение молекулярного азота, количество которого уменьшается с ростом температуры (с 5,0·10⁻² при 50° С до 0,6·10⁻² см³ при 250° С). При термодесорбции выделяются азот, оксид и диоксид углерода (в интервале температур от 150 до 500° С).

Интересно отметить, что на активированном угле поглощение оксида азота начинается только при 200° С (также с выделением азота).

Сероводород на различных испытанных катализаторах в отсутствие окислителя адсорбируется плохо и не разлагается. В присутствии различных окислителей (воздух, диоксид серы) уже при комнатной температуре наблюдается разложение сероводорода с образованием элементарной серы (в основном S₈). Количество адсорбированного сероводорода на обработанном катализаторе не превышает 6%. Наиболее активный из изученных катализаторов — зауглероженная γ-Al₂O₃, содержащая 4,5% никеля, превращает (до проскока) 3000 объемов газа.

Аммиак поглощается во всем исследованном интервале температур (максимум лежит при температуре около 100° С). Аммиак является хорошим восстановителем, он восстанавливает металлы, оксиды углерода и азота. Термодесорбция начинается при 450° С с выделением в газовую фазу азота.

Поглощение метана происходит при достаточно высоких температурах (450—600° С), в газовую фазу выделяются оксид и диоксид углерода. Эти же продукты образуются и при термосорбции. Такой же температурный интервал характерен и для активности в отношении смеси метана с оксидом азота.

Каталитического эффекта не было обнаружено в отношении меркаптанов, сероуглерода и цианистого водорода. Меркаптаны (на примере бутилмеркаптана) не поглощаются, а сероуглерод и цианистый водород остаются на катализаторе в адсорбированном виде. Также хорошо адсорбируются алифатические и алкилароматические углеводороды. Прочность адсорбции цианистого водорода подтверждается тем, что десорбция происходит при температуре выше 200° С. Однако возможно взаимодействие этих соединений на контакте с окислительными газами.

Ниже представлены результаты, полученные при предварительных испытаниях катализаторов на промышленных газовых выбросах Московского коксогазового завода (МКГЗ), Каширской ТЭЦ и целлюлозного производства в Красноярске. В табл. 4 приведен состав отходящих газов МКГЗ.

Таблица 4

Состав газовых выбросов
(температура 1100° С — 350° С)

Вещество	Содержание, мг/м ³
Сероводород	360
Диоксид серы	60
Оксид углерода	7,3
Оксиды азота	306
Аммиак	197
Бензол	474
Цианистый водород	4
Бензопирен	0,21
Кислород и азот	остальное

Результаты испытаний новых каталитических систем (МКГЗ)

Источники выбросов	Экологически вредная примесь	Режим работы катализатора		Концентрация примеси, мг/м ³		Время работы до прожога, ч	Эффективность очистки, %
		объемная скорость, ч ⁻¹	температура, °С	до очистки	после очистки		
Прямой коксовый газ	Сероводород	300	20	3000	0	312	100,0
Обратный коксовый газ	»	470	20	30	0	816	100,0
Прямой коксовый газ	Цианистый водород	300	20	1000	2,8	1440	99,7
Обратный коксовый газ	»	100	20	171	6,0	1440	99,8
	Ацетилен	300	200	800	82,7	1440	89,7
	Оксиды азота	2000	300	0,21	0,065	1440	69,0
Промышленный сток МКГЗ	Аммиак	300	500	1500-78 500	64-28 500	1440	84,0-99,9
Отдувка аммиачной воды	»	300	500	134 000	600	1440	96,4
Выхлоп бензинового двигателя	Оксиды азота	12 000	180	1600 ppm	140 ppm	1440	91,0
Стенд с двигателем УМЗ-416	Оксид углерода	12 000	270	3500 ppm	170 ppm	1440	95,0
Производство вискозы	Сероуглерод	1000	20	1300	50	1	96,1
	»	1000	20	500	9	1	98,2

В результате применения катализатора происходит очистка газов от сероводорода, цианистого водорода, оксида азота (табл. 5).

Преимуществами описанных выше контактов являются:

— доступность, возможность получения их непосредственно на производстве, так как для этого требуется только носитель, углеводородный газ, соли металла и подходящих размеров установки сравнительно простой конструкции;

— более низкая стоимость, чем стоимость активированного угля, что дает возможность организовать многотоннажное производство без больших капитальных затрат;

— возможность использования в качестве носителя отработанных катализаторов, уже содержащих металлы;

— применение контактов позволяет сочетать адсорбционную и каталитическую очистку;

— решение проблемы очистки газовых выбросов от экологически вредных примесей можно свести (ввиду многофункциональности контакта) к созданию баланса по окислительным и восстановительным компонентам. Это дает простой и эффективный рычаг к управлению процессом, может гарантировать надежность и качество очистки, создает предпосылки для автоматизации процессов очистки и контроля химического состава выброса.

Для широкого использования разработанных систем необходимо создать и организовать выпуск типовых установок для зауглероживания неорганических материалов. В настоящее время имеется лишь лабораторная установка, а также установка на МКГЗ, позволившая наработать 1 т катализатора. Следует решить ряд технологических проблем (в частности проблемы дополнительного аэродинамического сопротивления отходящим газам) и разработать способы регенерации контактов. Кроме того, необ-

ходимо разработать аппаратуру для экспресс-анализа состава отходящих газов до и после очистки, компьютерную технику и модули для автоматического управления процессами очистки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Буянов Р. А. Закоксовывание и регенерация катализаторов дегидрирования при получении мономеров СК. Новосибирск: Наука, 1976. 240 с.
2. Чесноков В. В., Буянов Р. А., Афанасьев А. Д. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1981. № 9. С. 28—33.
3. Чесноков В. В., Буянов Р. А., Афанасьев А. Д. // Там же. 1982. № 4. С. 60—63.
4. Тананаев И. В., Федоров В. Б., Попов В. Т., Моисеев Ю. А. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 287, № 4. С. 919—923.

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева АН СССР, Москва