

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук

На правах рукописи

ВАНАГ СЕРГЕЙ ВЛАДИМИРОВИЧ

**ПРОЦЕССЫ ОКИСЛЕНИЯ SO_2 В SO_3 С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
СТЕКЛОВОЛОКНИСТЫХ Pt-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ
И ИХ АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ**

05.17.08

Процессы и аппараты химических технологий

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель: д.т.н. Загоруйко А.Н.

Новосибирск – 2012

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	10
1.1 Промышленные каталитические процессы окисления SO ₂ в SO ₃	10
1.1.1 Производство серной кислоты.....	10
1.1.2 Переработка SO ₂ -содержащих отходящих газов.....	16
1.1.3 Кондиционирование дымовых газов угольных ТЭС.....	22
1.2 Известные катализаторы процесса окисления SO ₂ в SO ₃	29
1.2.1 Платиновые катализаторы.....	30
1.2.2 Железооксидные катализаторы.....	31
1.2.3 Ванадиевые катализаторы.....	32
1.2.4 Углеродные катализаторы.....	39
1.3 Перспективные стекловолокнистые катализаторы.....	41
1.4 Постановка научной задачи.....	45
2. ЛАБОРАТОРНЫЕ ИСПЫТАНИЯ СВК.....	48
2.1 Лабораторная установка и методика испытаний СВК.....	48
2.2 Исследуемые образцы СВК.....	51
2.3 Влияние состава носителя и активного компонента на каталитические свойства СВК в зависимости от температуры проведения процесса окисления SO ₂ в SO ₃	54
2.4 Определение сорбционной емкости Pt/Zr-СВК по SO ₂ и O ₂	57
2.5 Определение температурного диапазона работы Pt/Zr-СВК в процессе окисления SO ₂ в SO ₃	62
2.6 Сравнение Pt/Zr-СВК с гранулированным ванадиевым ИК-1-6.....	66
2.7 Кинетика окисления SO ₂ на Pt/Zr-СВК.....	67
2.8 Окисление СО на Pt/Zr-СВК в присутствии SO ₂	68
2.9 Результаты лабораторных испытаний отработанных образцов Pt/Zr-СВК и ИК-1-6 после ресурсных испытаний.....	71
2.10 Выводы по лабораторным испытаниям СВК.....	74

3. АНАЛИЗ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ Pt/Zr-СВК В ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРОЦЕССАХ ОКИСЛЕНИЯ SO ₂ В SO ₃	76
3.1 Процессы окисления диоксида серы с использованием Pt/Zr-СВК на существующих сернокислотных установках.	76
3.2 Реверс-процесс окисления диоксида серы с использованием Pt/Zr- СВК для очистки отходящих газов металлургических производств.	79
3.3 Процесс окисления диоксида серы на основе Pt/Zr-СВК для кондиционирования дымовых газов угольных теплоэлектростанций.	87
3.3.1 Оптимальная технологическая схема процесса.	87
3.3.2 Общая конфигурация контактного процесса производства SO ₃	98
4. ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ ПРОТОТИПА КОМПАКТНОГО РЕАКТОРА ПОЛУЧЕНИЯ SO ₃ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ Pt/Zr-СВК ДЛЯ КОНДИЦИОНИРОВАНИЯ ДЫМОВЫХ ГАЗОВ ТЭС.	101
4.1 Пилотная установка и методика испытаний Pt/Zr-СВК.	101
4.2 Результаты пилотных испытаний Pt/Zr-СВК.	106
4.2.1 Определение температуры «зажигания» катализатора и оптимального расхода газовой смеси.	106
4.2.2 Ресурсные испытания.	113
4.2.3 Повторное определение температуры «зажигания» катализатора и варьирование расхода газовой смеси.	118
4.2.4 Визуальный осмотр извлеченных отработанных каталитических картриджей.	120
4.2.5 Изменение активности ванадиевого катализатора в результате пилотных испытаний.	123
4.3 Выводы по пилотным испытаниям Pt/Zr-СВК.	124
ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ.	125
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ И ИНТЕРНЕТ-ИСТОЧНИКОВ.	127

ПРИЛОЖЕНИЕ 1. Отчет по договору №137 от 03 октября 2008 г. на проведение опытно-экспериментальных работ на пилотной установке окисления диоксида серы на стекловолоконистых катализаторах.....	139
ПРИЛОЖЕНИЕ 2. Акт об использовании результатов диссертационной работы Ванага С.В. в учебном процессе.....	146
БЛАГОДАРНОСТИ.....	147

ВВЕДЕНИЕ.

Актуальность работы.

В настоящее время модернизация существующих промышленных процессов окисления SO_2 наиболее актуальна по следующим направлениям.

Увеличение производительности существующих установок производства серной кислоты с минимальными капитальными затратами за счет повышения концентрации SO_2 в исходных газах, для чего необходимы катализаторы с расширенным температурным диапазоном устойчивой работы.

Улучшение экологических показателей сернокислотных производств и снижение выбросов SO_2 с отходящими газами за счет применения новых катализаторов с повышенной активностью в области низких температур.

Повышение степени утилизации диоксида серы и устойчивости работы реверс-процесса окисления SO_2 в очистке отходящих газов металлургических производств, содержащих примеси монооксида углерода, что возможно за счет применения новых катализаторов окисления CO , обладающих высокой стойкостью к дезактивации в присутствии значительных количеств SO_2 .

Разработка автономных установок производства триоксида серы для кондиционирования дымовых газов теплоэлектростанций (ТЭС) с целью повышения эффективности работы электростатических фильтров (ЭСФ) по улавливанию летучих частиц золы из отходящих газов. Для таких установок требуются компактные каталитические реакторы окисления SO_2 небольшой единичной мощности, для чего нужен катализатор с высокой устойчивостью к дезактивации при пониженных температурах, способный устойчиво функционировать в условиях существенных тепловых потерь в таких аппаратах.

Потенциал традиционных ванадийоксидных катализаторов окисления диоксида серы применительно к указанным задачам на сегодня практически исчерпан: они обладают ограниченным температурным интервалом работы, они неэффективны в реакции окисления CO и подвержены дезактивации при работе в области низких температур.

Прорыв в этой области может быть достигнут за счет применения платиновых катализаторов нового поколения, разработанных в Институте катализа СО РАН. В качестве носителей в этих катализаторах используются стеклянные микроволокна, структурированные в виде нитей в стеклотканях различного плетения. Имеющиеся научные данные свидетельствуют о том, что такие стекловолокнистые катализаторы (СВК) даже при весьма малом содержании благородных металлов (0,02-0,05% масс.) проявляют высокую активность во многих каталитических реакциях, включая окисление SO_2 .

Данная научная работа выполнялась в Институте катализа СО РАН в рамках:

- программы базовых фундаментальных исследований V.39.2. «Разработка физико-химических основ безопасности антропогенной деятельности» (подпроект 1.6 «Исследование научных инженерных основ каталитических процессов в адиабатических и изотермических слоях микроволокнистых катализаторов»);

- гранта Международного Научно-Технического Центра (МНТЦ) №3662 «Кондиционирование газов в электростатических фильтрах» при финансовой поддержке Федерального Агентства США по Охране Окружающей Среды (2006-2009 гг.);

- государственного контракта от 06 августа 2007 г. № 02.523.12.3005 «Разработка технологий получения и создание опытных производств нового поколения адсорбционно-каталитических материалов для разделения и очистки природных и техногенных газов и жидкостей».

Цель работы.

Повышение эффективности процессов окисления SO_2 в SO_3 с использованием стекловолокнистых платиносодержащих катализаторов и их аппаратное оформление.

В соответствии с поставленной целью были сформулированы задачи:

- исследовать каталитические свойства платиновых стекловолокнистых катализаторов (Pt/СВК) в реакции окисления SO_2 в SO_3 , необходимые для модернизации существующих и разработки новых технологий и аппаратов на

их основе (определить оптимальный для практического применения состав Pt/СВК, исследовать температурный диапазон их работы, определить их стабильность, исследовать закономерности протекания реакционных и сорбционных процессов, а также кинетику протекающих реакций);

- разработать рекомендации по использованию Pt/СВК в существующих многополочных контактных аппаратах традиционных сернокислотных процессов с целью повышения их производительности и экологических показателей;

- разработать технологию реверс-процесса окисления SO_2 в SO_3 для очистки отходящих газов металлургических производств, содержащих существенные примеси CO , с использованием Pt/СВК для окисления CO ;

- разработать технологию и компактный контактный аппарат на основе платиносодержащего СВК по производству SO_3 для кондиционирования дымовых газов угольных ТЭС.

Научная новизна.

1. Выявлено, что активность стекловолокнистых катализаторов (СВК) с низким содержанием Pt (0,01-0,03% масс.) в реакции окисления SO_2 в SO_3 обусловлена наличием частично заряженных кластеров $\text{Pt}^{\delta+}$ размером менее 1 нм, локализованных преимущественно в объеме стекловолокна, в то время как более крупные (10-30 нм) металлические частицы Pt на поверхности стекловолокон практически не активны.

2. Установлено, что конверсия SO_2 в SO_3 на Pt/СВК в низкотемпературной области (до 400°C) на 5-10% превышает таковую на гранулированном ванадий-оксидном катализаторе ИК-1-6, а верхняя температурная граница эффективной работы Pt/СВК составляет не менее 650°C , что соответствует лучшим показателям высокотемпературных ванадиевых катализаторов, при этом наибольшей термостойкостью обладают катализаторы на основе цирконий-силикатных стекловолокон (Pt/Zr-СВК). Определено, что причиной дезактивации Pt/Zr-СВК в области высоких температур ($>700^\circ\text{C}$) является спекание мелкодисперсных кластеров в крупные металлические частицы.

3. Обнаружено, что Pt/Zr-СВК, несмотря на малую величину удельной

поверхности (1-3 м²/г), обладает значительной динамической сорбционной емкостью по SO₂ (до 20% масс.), обусловленной хемосорбцией SO₂ в присутствии O₂ в объеме стекловолокна.

4. Установлено, что Pt/Zr-СВК отличается высокой активностью в реакции окисления CO в CO₂ (конверсия достигает 100% в области температур до 300°С) и высокой стабильностью работы при наличии в газовой смеси значительных количеств SO₂ (1-10% об.) за счет стабилизации каталитически активных наноразмерных кластеров платины в объеме стекловолокна.

Практическая значимость.

1. Усовершенствован процесс окисления SO₂ в SO₃ в контактных аппаратах существующих сернокислотных установок путем частичной замены (в первом и последнем слоях) ванадиевого катализатора на Pt/Zr-СВК, что позволяет повысить производительность в 1,5-2 раза и снизить выбросы SO₂ в атмосферу более чем в 6 раз при минимальных дополнительных капитальных затратах.

2. Предложен модифицированный реверс-процесс очистки отходящих газов металлургических производств от SO₂, содержащих CO, в котором происходит низкотемпературное окисления CO в CO₂ на Pt/Zr-СВК вне температурной области окисления SO₂ в SO₃ на V₂O₅-катализаторе с целью устранения негативного влияния CO на конверсию SO₂ и повышения устойчивости процесса в целом.

3. Разработана принципиальная схема и компактный реактор автономного получения SO₃ с использованием Pt/Zr-СВК производительностью более 3 м³/ч для систем кондиционирования дымовых газов угольных ТЭС. По результатам длительной (>1000 часов) эксплуатации в промышленных условиях показана высокая устойчивость Pt/Zr-СВК к дезактивации.

4. Результаты работы использованы в учебном процессе по дисциплине «Общая химическая технология» в Новосибирском государственном техническом университете.

Настоящая работа состоит из введения, четырех глав, выводов и списка использованной литературы.

В главе 1 представлен аналитический обзор научно-технической литературы по процессу окисления диоксида серы в триоксид: изучены области применения процесса и существующие в них проблемы; рассмотрены известные катализаторы реакции окисления SO_2 в SO_3 , их достоинства и недостатки; дано описание перспективных катализаторов на основе стекловолоконистых носителей, отмечены их специфичные свойства.

Глава 2 посвящена лабораторным исследованиям каталитических свойств СВК. Дано описание экспериментальной установки, методики испытаний и тестируемых образцов СВК; исследовано влияние состава СВК и активного компонента на его каталитические свойства; определены температурный диапазон работы и сорбционная емкость Pt/Zr-СВК; выполнено сравнение Pt/Zr-СВК с гранулированным ванадиевым катализатором ИК-1-6; предложено уравнение для описания кинетики реакции окисления SO_2 в SO_3 на Pt/Zr-СВК; исследована возможность окисления CO на Pt/Zr-СВК в присутствии SO_2 и на основе полученных данных предложено уравнение скорости реакции окисления CO в CO_2 в рассматриваемых условиях, представлены результаты влияния долгосрочной работы катализаторов в промышленных условиях на их стабильность и активность.

В 3-ей главе представлены результаты анализа вариантов организации процесса окисления диоксида серы с использованием платинового стекловолоконистого катализатора в различных областях промышленности и даны рекомендации по их аппаратурному оформлению.

В главе 4 дано описание пилотной установки и условий тестирования Pt/Zr-СВК на ней; определена температура зажигания катализатора в процессе окисления SO_2 в SO_3 ; представлены результаты ресурсных испытаний Pt/Zr-СВК и визуального осмотра извлеченных отработанных каталитических картриджей.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.

1.1 Промышленные каталитические процессы окисления SO_2 в SO_3 .

1.1.1 Производство серной кислоты.

Процесс окисления оксида серы (IV) в оксид серы (VI) является промышленно востребованным с конца XIX века и до наших дней. Важнейшей областью применения данного процесса вот уже более 100 лет является сернокислотное производство.

Серная кислота (H_2SO_4) – один из основных многотоннажных продуктов химической промышленности. Она не дымит, не имеет цвета и запаха, при обычной температуре находится в жидком состоянии, в концентрированном виде не разрушает черные металлы. В то же время, серная кислота обладает высокой химической активностью, образует многочисленные устойчивые соли и стоимость её производства относительно невысока.



Рис. 1.1. Области применения серной кислоты [1, 2].

Все это предопределяет её широкое применение в различных промышленных отраслях (рис. 1.1).

Значительная часть H_2SO_4 используется в производстве минеральных удобрений (в основном фосфорных), широкого ряда химикатов, различной агрохимии (инсектицидов, фунгицидов, гербицидов, кормов), в горнорудной промышленности, в нефтепереработке, в отрасли резинотехнических изделий и пластмасс, в целлюлозно-бумажной промышленности и др. (рис. 1.2).

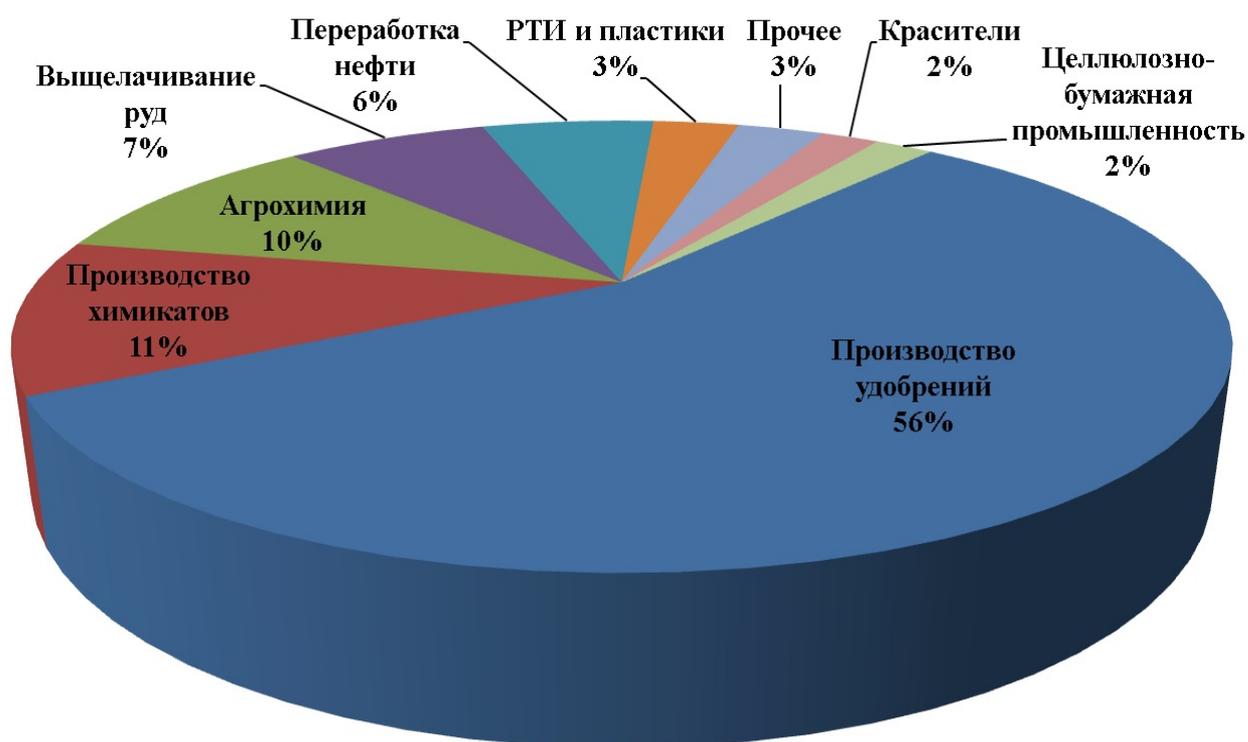


Рис. 1.2. Структура потребления серной кислоты на мировом рынке по данным аналитического агентства ICIS [3].

Среди минеральных кислот H_2SO_4 по объему производства и потребления занимает первое место. Мировое производство серной кислоты за последние десять лет выросло более чем на 27%, составляя в настоящее время более 200 млн. тонн в год (рис. 1.3). По данным экспертов Научно-исследовательского института по удобрениям и инсектофунгицидам (ОАО «НИУИФ») и независимой научно-исследовательской и консультативной фирмы ООО "АЗОТЭКОН-ПЛЮС" Россия занимает четвертое место в мире по производству серной кислоты после США, Китая и Марокко (рис. 1.4).

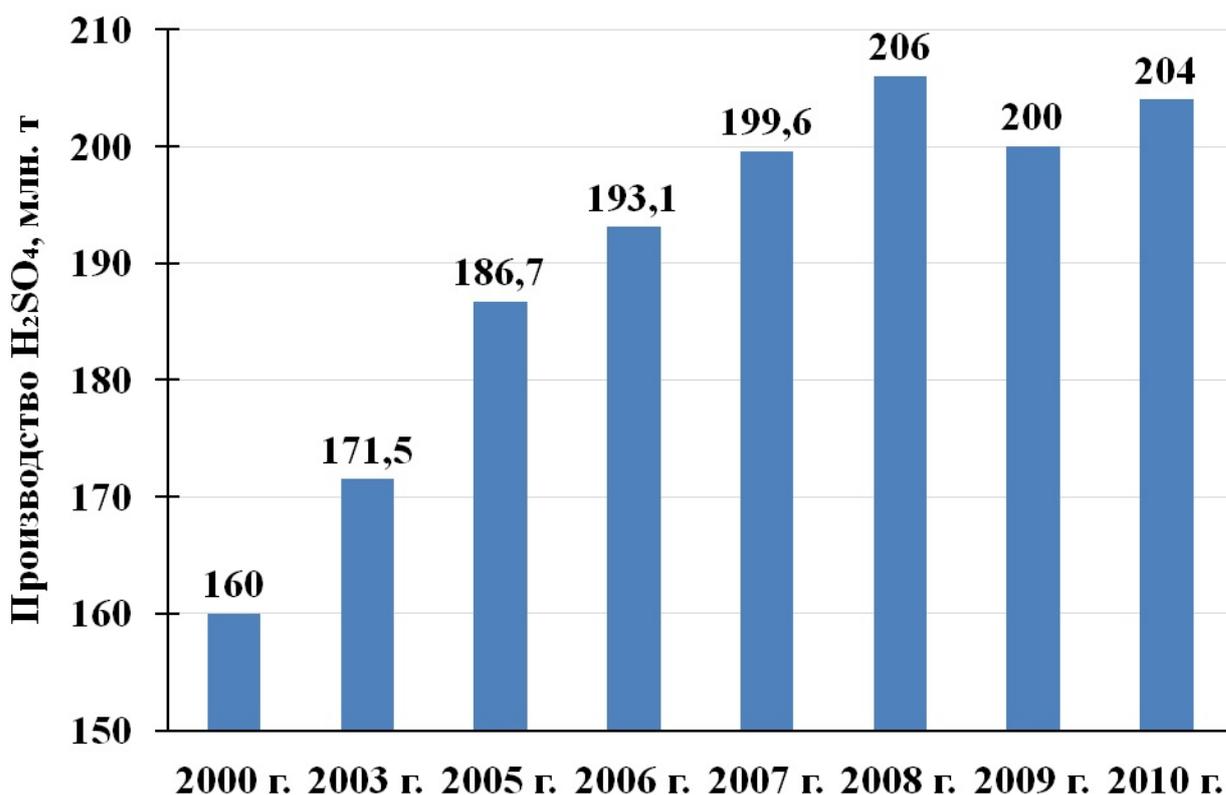


Рис. 1.3. Динамика производства серной кислоты в мире по данным Академии конъюнктуры промышленных рынков и ОАО «НИУИФ» [4, 5].

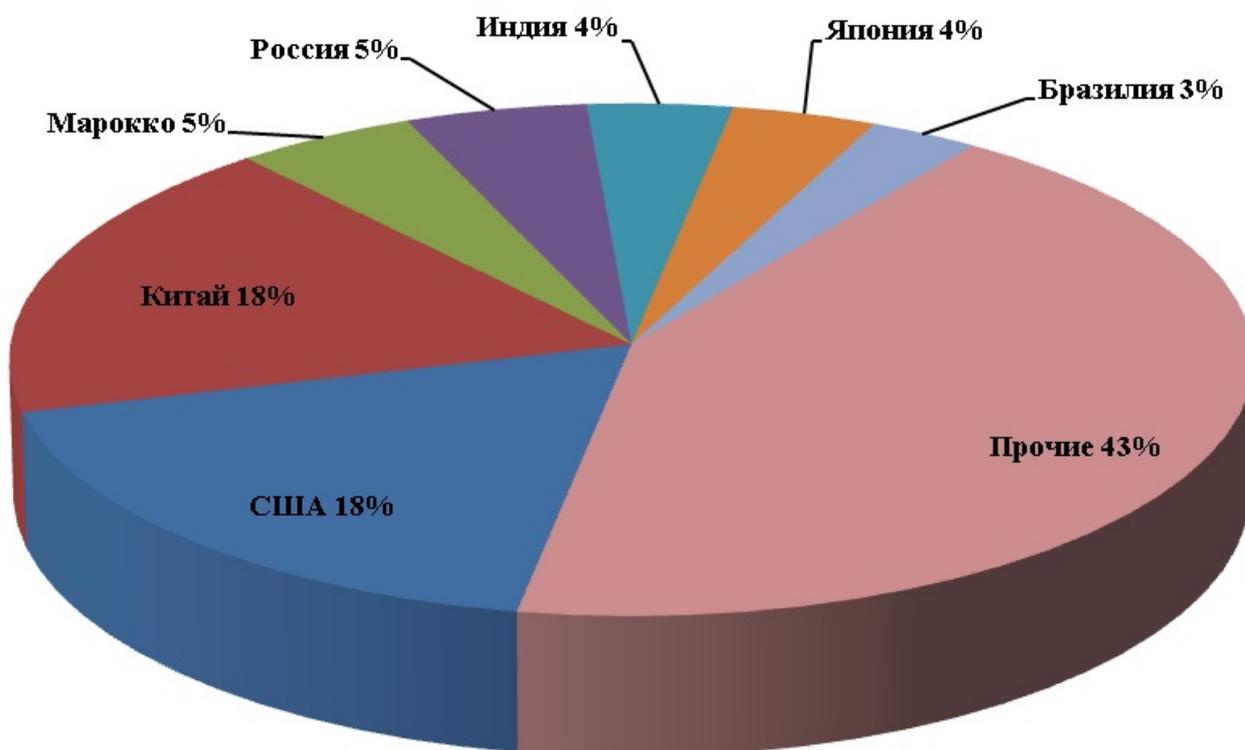


Рис. 1.4. Структура производства серной кислоты в мире по данным ОАО «НИУИФ» и ООО «АЗОТЭКОН-ПЛЮС» [6, 7].

Сырьевая база производства серной кислоты – это элементарная сера и различные серосодержащие соединения, из которых могут быть получены сера или непосредственно диоксид серы (таблица 1.1).

Таблица 1.1. Основные источники сырья для сернокислотного производства [8].

Наименование сырья	Характеристика сырья
Серный колчедан	Природный серный колчедан представляет собой сложную породу, состоящую из сульфида железа FeS_2 , сульфидов других металлов (меди, цинка, свинца, никеля, кобальта и др.), карбонатов металлов и пустой породы.
Сера	Элементарная сера может быть получена из серных руд (самородная сера) или газов, содержащих сероводород или диоксид серы (газовая сера).
Сероводород	Источником сероводорода служат различные горючие газы: коксовый, генераторный, попутный, кислые газы газо- и нефтепереработки.
Отходящие газы производств	В отходящих газах предприятий цветной металлургии содержится от 4% до 10% оксида серы (IV) и они непосредственно могут использоваться для производства серной кислоты.

Природные залежи самородной серы невелики. Чаще всего сера находится в природе в форме сульфидов и сульфатов металлов, а также входит в состав нефти, каменного угля, природного и попутного газов. Значительные количества серы содержатся в виде оксида серы в отходящих газах тепловых электростанций и предприятий цветной металлургии, и в виде сероводорода, выделяющегося при очистке горючих газов.

И хотя сырьевые источники производства серной кислоты достаточно многообразны, около 80% серной кислоты традиционно получают из природной серы и серного колчедана [1].

Получение серной кислоты включает несколько этапов. Первым этапом является получение диоксида серы без содержания посторонних примесей. Далее переработка SO_2 возможна двумя основными способами:

- контактный способ – на твердых катализаторах проводят процесс окисления SO_2 в SO_3 , после чего получившийся оксид серы (VI) переводят в серную кислоту методом абсорбции: $SO_2 + 0.5O_2 = SO_3$, $SO_3 + H_2O = H_2SO_4$.

- нитрозный (башенный) способ – в качестве переносчика кислорода используют оксиды азота, окисление диоксида серы осуществляется в жидкой фазе и конечным продуктом является серная кислота: $SO_2 + N_2O_3 + H_2O = H_2SO_4 + 2NO$.

В настоящее время в промышленности в основном применяют контактный способ (около 80% от общего объема производства серной кислоты), позволяющий использовать аппараты с большей интенсивностью и получать продукт более высокой чистоты и концентрации [2, 9].

Содержание и аппаратное оформление сернокислотного производства зависят от природы используемого сырья, которая в значительной степени определяет сложность применяемой технологии. Однако для контактного производства серной кислоты можно отметить, что стадия обжига минерального сырья и последующая очистка полученного газа – специфична для каждого вида сырья, тогда как стадии окисления SO_2 в SO_3 и последующей абсорбции SO_3 в основном одинаковы (рис. 1.5) [1, 8].

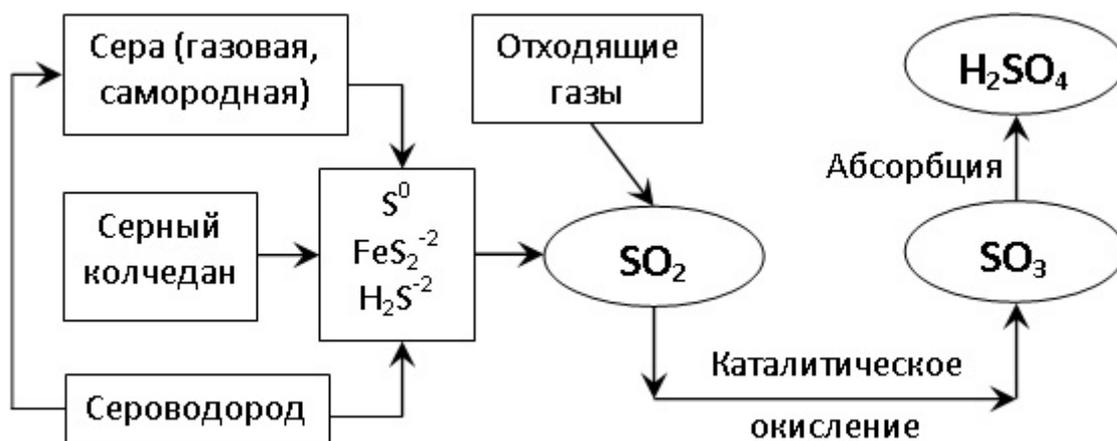


Рис. 1.5. Общая схема контактного производства серной кислоты.

Большие масштабы производства и потребления серной кислоты остро ставят проблемы его совершенствования. Одной из важнейших задач является повышение конверсии SO_2 в SO_3 на стадии контактирования. Помимо увеличения производительности по H_2SO_4 , выполнение этой задачи позволяет решить и экологическую проблему – снизить выбросы в окружающую среду диоксида серы, опасного и токсичного компонента.

В обычном процессе повышение степени контактирования выше 98% труднодостижимо, так как связано с резким увеличением количества и числа слоев контактной массы. Однако даже при этом максимальном значении, выброс диоксида серы может достигать на современных установках 35-60 т/сутки [8]. Помимо значительных потерь продукции, это вызывает необходимость в сложных и дорогостоящих очистных сооружениях для нейтрализации отходящих газов.

Повышение степени превращения SO_2 в SO_3 может быть достигнуто разными путями. Наиболее распространенный и используемый в настоящее время – создание производств по схеме двойное контактирование - двойная абсорбция (ДК/ДА): полученный сернистый газ частично окисляется на первой ступени реактора, после чего в первой (промежуточной) ступени абсорбции из него удаляется SO_3 ; далее оставшийся SO_2 окисляется во второй ступени реактора, и газ направляется на вторую абсорбцию. В отсутствие SO_3 окисление SO_2 во втором реакторе будет более полным. Метод ДК/ДА позволяет повысить степень превращения SO_2 до 99,5%-99,8% и на порядок снизить выброс диоксида серы в атмосферу [1, 8].

Другим возможным вариантом решения той же задачи является проведение процесса по циклической (замкнутой) схеме с применением технического кислорода [2, 10].

Также увеличить конверсию при протекании экзотермической реакции окисления SO_2 в SO_3 , сопровождающейся уменьшением объема, можно увеличением давления выше 1,2 Мпа, что существенно усложняет инженерное оформление процесса, или снижением температуры в последних

слоях реактора, которое ограничено нижней температурной границей работы катализатора [1]. Применение новых катализаторов с повышенной низкотемпературной активностью позволяет расширить нижний температурный предел проведения процесса окисления SO_2 в SO_3 , увеличивая тем самым его равновесную степень превращения.

Насущным вопросом также является и повышение единичной мощности существующих контактных серноокислотных установок без значительных дополнительных капитальных затрат. Это возможно путем увеличения исходной концентрации диоксида серы с использованием в реакторе катализатора с повышенной термостойкостью. Рост верхней температурной границы работы катализатора позволяет повысить производительность, увеличение которой в два-три раза снижает себестоимость продукции на 25-30% [8].

В целом необходимо отметить, что наиболее реальной стратегией развития серноокислотного производства на химических предприятиях является поэтапная реконструкция отдельных узлов и отделений действующих серноокислотных систем с одновременной интенсификацией и повышением эффективности производства при относительно невысоких инвестициях. Именно такая стратегия развития химических производств широко используется в мировой практике.

1.1.2 Переработка SO_2 -содержащих отходящих газов.

Актуально и расширение сырьевой базы серноокислотного производства за счет использования SO_2 -содержащих отходящих газов котельных теплоэлектростанций (ТЭС) и металлургических производств. Известно, что таким образом в атмосферу выбрасывается диоксида серы больше, чем употребляется для производства серной кислоты. Например, в 1980 году мировое потребление серы составило 65 млн. т., а потеряно SO_2 с отходящими газами в пересчете на серу – 100 млн. т. [2].

По данным британской консалтинговой компании British Sulphur Consultants на производство серной кислоты идет 90% всей серы,

производимой в мире [7]. Однако в настоящий момент набирает обороты производство H_2SO_4 из отходящих газов цветной металлургии. В 2006 году оно составило порядка 50 млн т. Если же рассматривать 10-летний период, то выпуск серной кислоты таким способом вырос на 10 млн т. По мнению экспертов British Sulphur Consultants, скорее всего так называемая вторичная серная кислота постепенно вытеснит с рынка H_2SO_4 , произведенную из элементарной серы [7].

Утилизация диоксида серы в отходящих металлургических газах является еще и важной экологической задачей, наиболее эффективной технологией для решения которой является каталитический реверс-процесс окисления SO_2 [11].

В его основе лежит способ осуществления гетерогенных процессов в искусственно создаваемых нестационарных условиях, реализация которого позволила создать экономичный и эффективный метод проведения каталитических реакций в неподвижном слое катализатора при периодическом изменении направления подачи реакционной смеси в слое [12, 13].

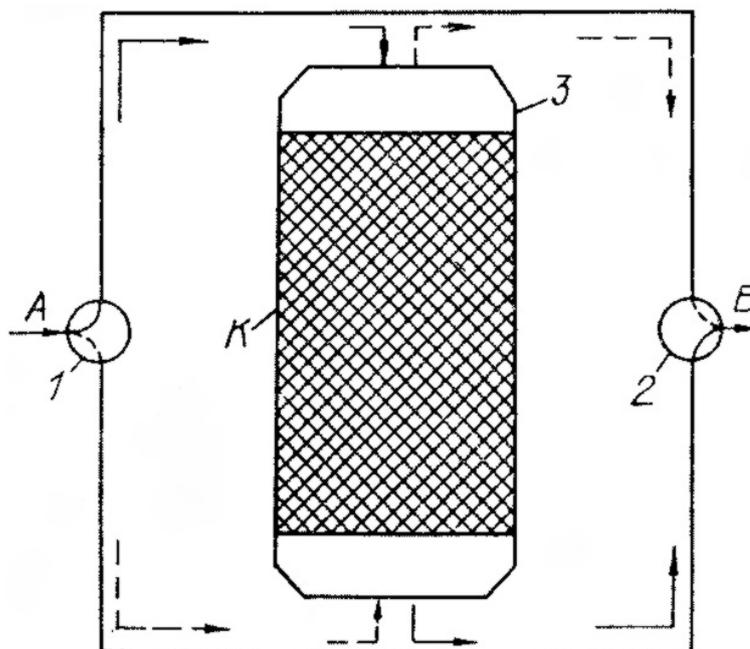


Рис. 1.6. Схема нестационарного процесса обезвреживания газов: 1, 2 – переключающие устройства; 3 – контактный аппарат; К – слой катализатора; А – газ на очистку; В – очищенный газ.

В соответствии с принципиальной схемой (рис. 1.6) процесс обезвреживания осуществляется следующим образом. Вначале слой катализатора или его часть нагревают до температуры, при которой каталитическая реакция может протекать со значительной скоростью (примерно 450°C). Затем в реактор подается холодная реакционная смесь с температурой, при которой скорость химического превращения может быть пренебрежимо малой ($\approx 40^\circ\text{C}$). Участок слоя катализатора, прилегающий к входу, начнет остывать, а в центральной части слоя будет происходить интенсивное выделение тепла, обусловленной протеканием химического превращения SO_2 . Через некоторое время направление подачи исходной реакционной смеси изменяют на противоположное. После этого начнет остывать участок слоя, который в предыдущем полуцикле был выходным. Участок слоя, бывший ранее входным, начнет нагреваться, так как на него будет поступать горячая газовая смесь из центральной части слоя. Через несколько переключений в слое катализатора устанавливаются периодически повторяющиеся температурные и концентрационные поля (рис. 1.7).

Для установившегося циклического режима выполняется интегральный тепловой баланс – за время полуцикла количество тепла, поступающего в реактор с исходной реакционной смесью и выделяющегося за счет реакции, равно количеству тепла, отводимого с прореагировавшей смесью:

$$T_{\text{вых}_{\text{cp}}} = T_{\text{вх}} + \Delta T_{\text{ад}} * X_{\text{cp}},$$

где $T_{\text{вых}_{\text{cp}}}$ и X_{cp} – средние за цикл выходная температура и степень превращения. Автотермичность циклического режима обеспечивается только за счет тепла реакции.

Полученный режим обладает следующими особенностями:

- разность между максимальной температурой в слое катализатора и температурой на входе реакционной смеси может намного превышать величину адиабатического разогрева смеси при полной конверсии всех реагирующих компонентов;
- тепловые поля внутри слоя катализатора перемещаются со скоростью

примерно на три порядка меньшей, чем скорость фильтрации реакционной смеси через слой катализатора.

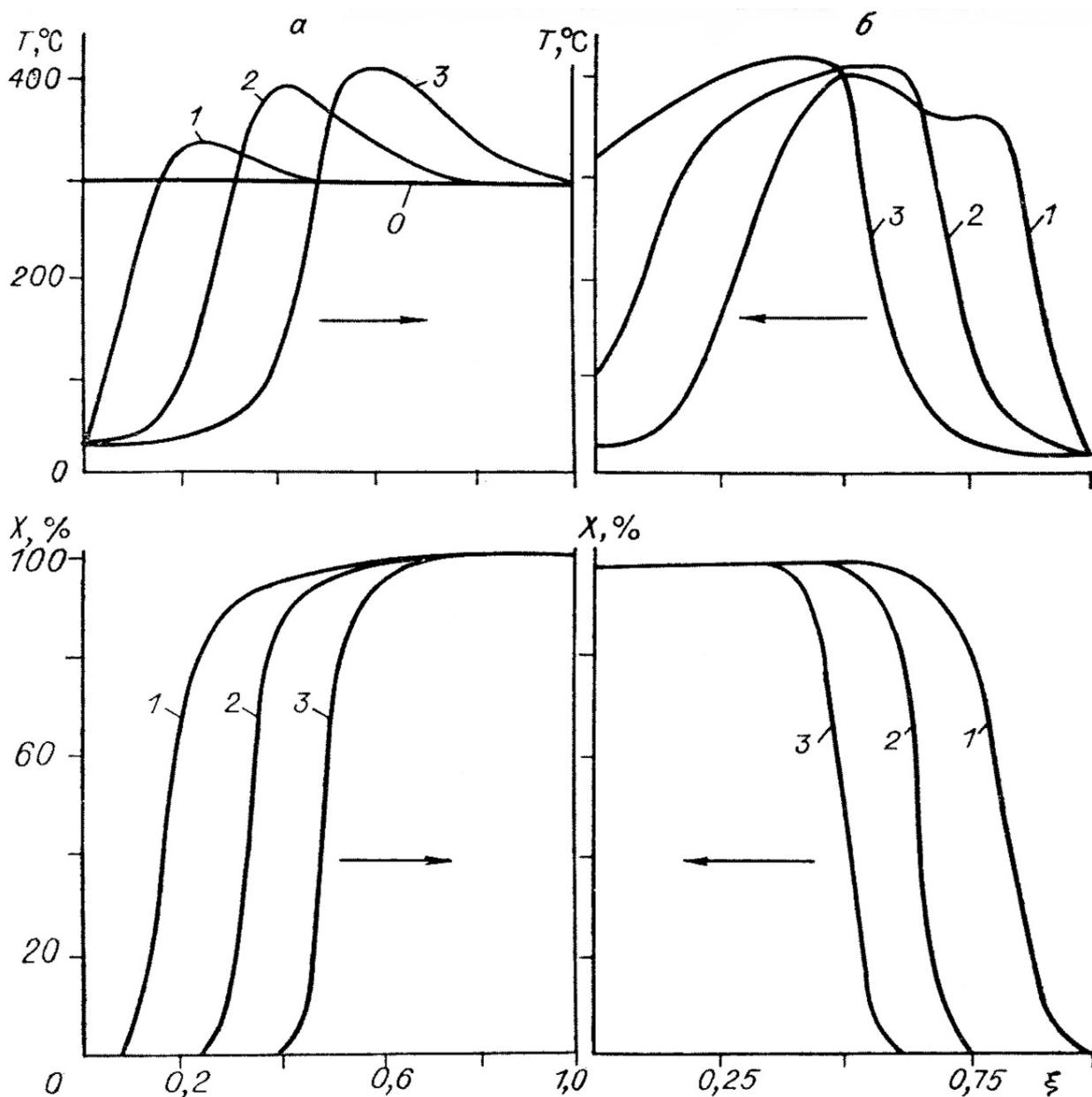


Рис. 1.7. Профили температуры и степени превращения по длине слоя катализатора (в безразмерном виде ξ) в течение первого (а) и второго (б) полуциклов: а – 0 (0 с), 1 (180 с), 2 (720 с), 3 (1200 с); б – 1 (1380 с), 2 (1920 с), 3 (2400 с).

Реверс-процесс обладает рядом технологических достоинств перед другими методами каталитического обезвреживания, которые делают его особенно привлекательным для практики [14]:

- Автотермичность нестационарного процесса достигается при минимальном адиабатическом разогреве смеси порядка 15°C , что в 7-10 раз меньше требуемого для проведения процесса в стационарных условиях. Это связано с более эффективным использованием тепла экзотермических реакций окисления, которое при периодическом реверсе практически не выводится из слоя с отходящими газами, а используется для нагрева поступающего холодного газа. Величина входной температуры, если соответствующие ей скорости реакций пренебрежимо малы, практически не влияет на режимы в высокотемпературной зоне и поэтому может быть сколь угодно низкой. Таким образом, применение нестационарного способа расширяет концентрационный диапазон газов, перерабатываемых каталитическими методами без дополнительного подвода тепла.

- На выходе из слоя катализатора достигается практически полное превращение реагирующих веществ (или равновесное – в случае обратимых реакций).

- Колебания концентрации горючих примесей, температуры входного потока и его объемного расхода не оказывают существенного воздействия на основные параметры нестационарного режима в реакторе – максимальную температуру, степень превращения, время цикла и др. Благодаря значительной тепловой инерционности реактора, обусловленной прежде всего большой величиной отношения теплоемкостей слоя катализатора и реакционной смеси, а также возможности саморегулирования длительности цикла переключений, газы с переменными начальным составом и температурой перерабатываются также стабильно, как и газы с неизменными характеристиками. Отмеченное свойство позволяет рассматривать нестационарный способ обезвреживания как наиболее приемлемый для очистки газовых выбросов с переменными входными условиями.

- Значительно более низкий, чем в традиционных стационарных схемах, порог автотермического ведения процесса позволяет исключить подвод тепла либо существенно снизить его количество (таблица 1.2).

Таблица 1.2. Подвод тепла в различных вариантах проведения процесса.

Процесс	Величина адиабатического разогрева смеси, °С	Подвод тепла	Расход природного газа, м ³ /1000 м ³ очищаемого газа
Нестационарный	≥ 15	Не требуется	0
	< 15	Требуется	≤ 1
Стационарный		Требуется	≥ 5-10

- Принципиальная особенность нестационарного способа – отсутствие теплообменников рекуперативного типа. Теплообмен происходит в самом слое катализатора, при этом катализатор выполняет не только свою основную функцию – ускорение реакций, но и является регенератором тепла. Замена рекуперативного теплообмена на регенеративный в сочетании с высокой удельной поверхностью теплообмена резко повышает эффективность процессов теплопереноса и сокращает габариты узла обезвреживания. Поскольку участки слоя, прилегающие к местам ввода и вывода газа, в основном служат для нагрева и охлаждения газов, а доля химического превращения в них невелика, то вместо катализатора здесь можно поместить дешевую инертную насадку (кольца Рашига, кварц и т.д.).

- Более низкое, чем в традиционных схемах, гидравлическое сопротивление всей технологической линии приводит к экономии электроэнергии. Это достигается за счет значительного снижения температуры в слое катализатора, отсутствия теплообменников, замены части катализатора на более крупную инертную насадку.

- При переработки газовых смесей, адиабатический разогрев которых превышает 100-150°С, установки нестационарного обезвреживания могут стать источниками получения вторичных энергоресурсов в виде пара, горячей воды, горячих газов и т.д.

- Хорошее приближение к теоретическим оптимальным температурным условиям для обратимых экзотермических процессов позволяет существенно

упростить каталитический процесс, делает его одностадийным вместо многостадийного и соответственно в несколько раз сокращает капитальные затраты на сооружение реактора.

- Упрощение и уменьшение габаритов контактного узла, сокращение протяженности коммуникаций, а также снижение средних температур в реакторе значительно уменьшают тепловые потери с поверхности оборудования в окружающую среду.

Однако известно, что эффективность каталитического реверс-процесса окисления SO_2 падает с появлением в отходящих газах оксида углерода, окисление которого приводит к существенному перегреву слоев катализатора и соответствующему снижению равновесной степени превращения диоксида серы. В связи с этим актуальна разработка катализатора эффективного окисления CO при относительно низких температурах, способного устойчиво работать в среде SO_2 .

1.1.3 Кондиционирование дымовых газов угольных ТЭС.

Одной из современных областей применения процесса окисления SO_2 в SO_3 является технология кондиционирования дымовых газов тепловых электростанций, работающих на энергетических углях.

По оценкам Рабочей группы по углю Комитета по энергетике ЕЭК ООН (Working Party on Coal of Committee on Sustainable Energy of United Nations Economic Commission for Europe) и других экспертов (World Coal Association, Института энергетических исследований РАН и пр.) с использованием угля в мире производится примерно 40-44% всей электроэнергии, в том числе в Китае порядка 78%, в США примерно 50%, в странах Европы около 42%, в России – 20-25% [15-18]. Сейчас мировая экономика стоит на пороге увеличения потребности в электроэнергии. Например, по прогнозам аналитиков из Energy Information Administration (Министерство энергетики США), потребности в электроэнергии США к 2020 году вырастут на 45% [15]. В условиях, когда высокие цены на нефть и газ тормозят дальнейшее

развитие мировой экономики, относительно дешевый энергетический уголь становится более востребованным топливом.

В будущем же международные эксперты ожидают существенного роста роли угля как одного из важнейших энергоносителей [15]. По прогнозам, к 2020 году на долю Китая и Индии будет приходиться 33% прироста мирового энергопотребления и 90% увеличения использования угля в мире. В Канаде увеличение потребления угля связывают с намечаемым выводом из эксплуатации после 2010 года значительной части мощностей АЭС, которые будут заменяться угольными ТЭС. Япония планирует ввести до 2020 года не менее 10 ГВт мощностей угольных станций нового поколения. Ожидается также заметный прирост потребления в Бразилии и Южной Корее.

Согласно данным, опубликованным в годовом докладе «Прогнозы мировой энергетики» Международного энергетического агентства (International Energy Agency) в 2030 году выработка электроэнергии на угле в развивающихся странах составит 84% ее производства [19, 20]. Следовательно, проблемы утилизации выбросов угольных ТЭС будут усиливаться. Одним из актуальных направлений в этой области является вопрос контроля выброса твердых частиц с отходящими газами в атмосферу.

Если рассматривать российские угольные электростанции, то необходимо отметить, что многие из них достаточно стары. Свыше 60% российских ТЭС, обеспечивающих более 50% мощности, имеют возраст, превышающий 30 лет. В последние годы в России на многих угольных котлах были проведены модернизационные мероприятия, направленные на снижении выбросов вредных веществ с дымовыми газами. Тем не менее, в связи с использованием на российских теплоэлектростанциях весьма значительного количества угля с зольностью выше 40% масс., улавливание пыли из отходящих газов по-прежнему остается важной проблемой, требующей срочного решения [21]. Фактически, годовые атмосферные выбросы золы с дымовыми газами угольных котлов в России находятся на уровне 19 т/ГВт (в 2003 г.), что почти на порядок выше, чем, например,

аналогичная величина для США – 2,14 т/ГВт (в 2002 г.).

Зола – несгораемый остаток, образующийся из минеральных примесей топлива при полном его сгорании. Содержание золы в каменных и бурых углях находится в пределах примерно от 1% до 45-50%, в горючих сланцах – от 45% до 80%, в топливном торфе – от 2% до 30%, в дровах – от 0,5% до 2%, в мазуте – 0,2-1% [22, 23]. При сжигании топлива некоторое количество тепла теряется вместе с золой. В котлоагрегатах расплавленная зола оседает на трубах топочных экранов, ширм и других элементов в виде спекшегося шлака. Отложения золы на поверхностях нагрева препятствуют передаче тепла от топочных газов к воде или пару и увеличивают термодинамическое сопротивление котла. Летучая зола истирает котельные трубы и дымососы, при удалении с дымовыми газами зола загрязняет атмосферу.

Для улавливания летучей золы на большей части российских электростанций обычно применяют электростатические фильтры (ЭСФ). Электрофильтры широко используют во всем мире для удаления пыли из многих газовых источников, в том числе – из дымовых газов угольных котлов. Этот факт объясняется рядом достоинств ЭСФ: высокая степень пылеочистки (до 99,9%); улавливание твердых частиц в широком диапазоне дисперсности (0,1-100 мкм) при их концентрациях в газах до 50 г/м³; невысокое гидравлическое сопротивление (150-200 МПа) и энергозатраты (0,1-0,5 кВт*ч на 1000 м³ газа); принципиальная возможность полной автоматизации их работы [24].

Современные установки для электрической очистки газов от золы (рис. 1.8) состоят из заключенных в общий корпус систем ионизирующих и осадительных электродов, механизмов их встряхивания, устройств для обеспечения равномерного распределения скоростей движения газов по сечению активной зоны, агрегатов питания выпрямленным током высокого напряжения, автоматических устройств для поддержания оптимального по условиям очистки газов напряжения на коронирующих электродах и устройств для удаления уловленной золы [25].

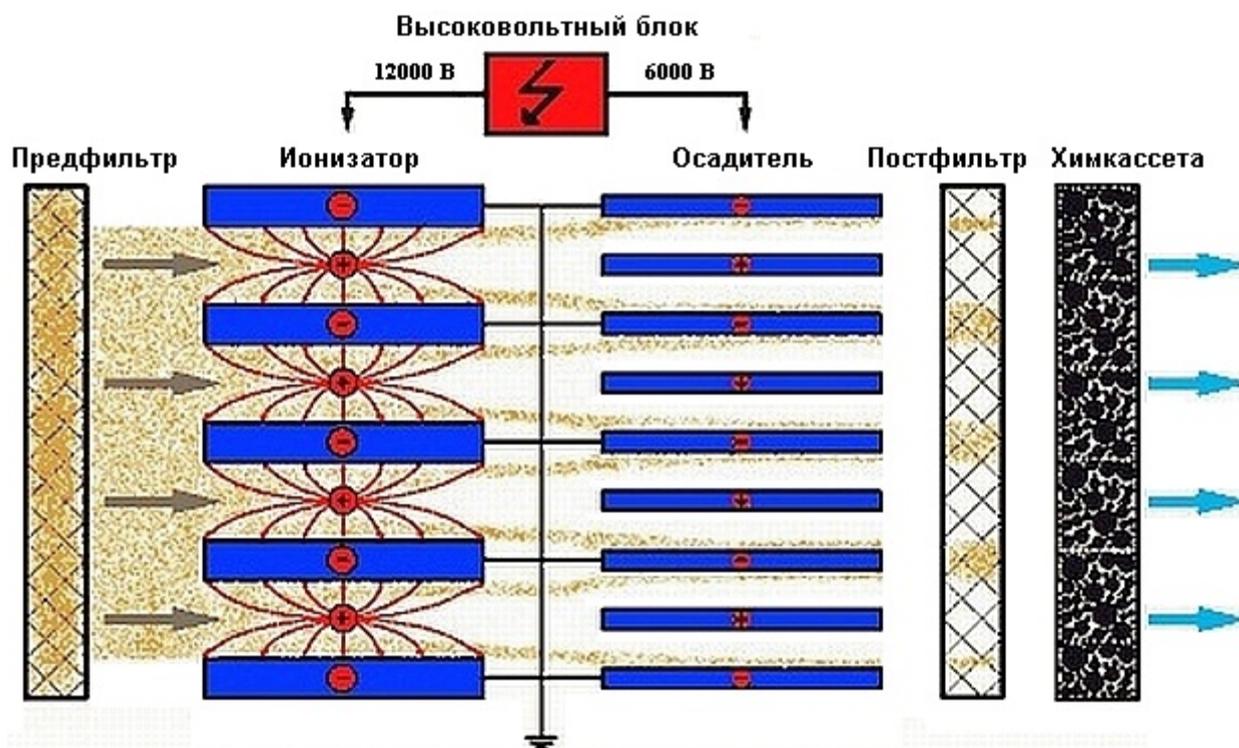


Рис. 1.8. Общая схема работы электростатического фильтра.

В корпусе электрофильтра, чередуясь между собой, на строго определенных расстояниях друг от друга расположены ионизирующие и осадительные электроды. Первые из них подвешены на изоляторах и к ним подведен ток высокого напряжения отрицательного знака от агрегатов питания, а вторые заземлены. В промежутках между ионизирующими и осадительными электродами при подаче высокого напряжения создается неравномерное электрическое поле, имеющее наивысшую напряженность на участках наибольшей кривизны у поверхности ионизирующих электродов. Вблизи этих поверхностей при достаточно высоком напряжении происходит местный пробой газов и возникает коронный разряд, являющийся источником интенсивной эмиссии электронов. Электроны и образовавшиеся в результате их движения газовые ионы при своем перемещении в электрическом поле к заземленному осадительному электроду сорбируются частицами золы и сообщают последним отрицательный заряд. Заряженные частицы золы под действием электрического поля двигаются поперек газового потока и осаждаются на заземленных электродах, отдавая им свои

заряды. Осевшая зола периодически встряхивается с электродов и поступает в бункер, а из него в систему пневмо- или гидрозолоудаления.

Около 700 ЭСФ установлены на основных электростанциях России и стран СНГ (около 400 – в России, 250 – на Украине, 45 – в Казахстане). Эти электростатические фильтры могут быть разделены на две группы. Первая группа включает электрофильтры устаревших конструкций (около 2/3 общего количества) с эксплуатационной эффективностью от 85% до 95%. Такая эффективность в целом приводит к превышению норм по выбросам пыли. Вторая группа состоит из ЭСФ, установленных за последние 10-15 лет и имеет проектную эффективность пылеулавливания 96-99%. Однако, их реальная эффективность часто наблюдается на уровне ниже расчетных величин и многие из таких станций также превышают нормы по выбросам пыли. Как следствие, выбросы летучей золы на этих предприятиях представляют собой серьезную экологическую проблему.

Улавливающая эффективность электростатических фильтров в значительной степени зависит от электрической проводимости улавливаемой золы. Зола со слишком высоким сопротивлением сложно поляризовать и осадить, кроме того, после осаждения ее сложно удалить с осаждающих электродов ЭСФ. Высокоомная зола также может вызывать явление «черной короны», когда на осаждающих электродах образуется корона, приводящая к дальнейшему ухудшению работы фильтра [26]. На сопротивление летучей золы влияет ряд параметров, таких как температура дымовых газов, содержание щелочных и щелочноземельных металлов (например, Na^{2+} , Ca^{2+}) и недожженного углерода в золе. Сопротивление золы также зависит от адсорбированных поверхностных примесей таких, как водяной пар и триоксид серы. Оценки показывают, что при типичной температуре дымовых газов 140-150°C, продукты сгорания около 40% углей, сжигаемых на угольных электростанциях России и СНГ, обладают неблагоприятными электрофизическими характеристиками [25].

В связи с этим, имеет большое значение повышение эффективности

электростатических фильтров за счет снижения сопротивления летучей золы. Этот эффект может быть достигнут с помощью технологии модернизации электрофильтров, известной как кондиционирование. Данный способ заключается в изменении свойств отходящих газов при добавлении к ним химических веществ, адсорбирующихся или конденсирующихся на поверхности частиц золы и увеличивающих их поверхностную проводимость [24]. Добавление малых (5-20 ppm) количеств триоксида серы является проверенным способом кондиционирования дымовых газов для повышения эффективности работы ЭСФ [27-49]. Адсорбированные на поверхности частиц золы SO_3 (или H_2SO_4) отличаются высокой электропроводностью и эффективно снижают сопротивление летучей золы, усиливая агломерацию и адгезию твердых частиц.

Триоксид серы может быть введен в дымовые газы непосредственно перед электрофильтром одним из следующих способов:

- 1) распыление тумана серной кислоты;
- 2) прямой впрыск SO_3 -содержащего газа;
- 3) образование SO_3 через каталитическое окисление SO_2 , содержащегося непосредственно в отходящих газах;
- 4) производство SO_3 каталитическим окислением SO_2 , полученного из внешних источников (например, сжиганием расплавленной серы высокой чистоты в печи или из резервуара жидкого диоксида серы, находящегося под избыточным давлением).

Первый метод вызывает проблемы безопасности и повышает вероятность коррозии газоходов. Второй метод отличается высокой стоимостью – на установку мощностью 600 МВт ориентировочные капитальные затраты составляют 4,6 млн. долл., а общие эксплуатационные расходы – 250 тыс. долл. в год (по данным Всероссийского теплотехнического института, г. Москва) и его применение лимитируется ограниченной доступностью триоксида серы.

Два остальных способа – получение SO_3 путем каталитического

окисления SO_2 – являются более оптимальными. При этом одна из важных задач – это управляемое окисление диоксида серы, позволяющее достигать нужных концентраций триоксида серы в очищаемом газе на уровне, требуемом для необходимого снижения сопротивления летучей золы с одновременной минимизацией вероятности проскока SO_3 . Известно, что триоксид серы, взаимодействуя с присутствующими в газе водяными парами, легко образует серную кислоту, конденсация которой на поверхностях воздухонагревателя или газоходов может привести к их коррозии. К тому же избыток SO_3 в дымовых газах может приводить к появлению видимого «хвоста» на дымовой трубе и образованию атмосферного аэрозоля серной кислоты, ухудшающего экологическую обстановку окружающей среды.

Узким моментом технологии кондиционирования электростатических фильтров триоксидом серы является потребность в установках невысокой производительности по SO_3 (десятки $\text{м}^3/\text{ч}$ против, например, десятков тысяч $\text{м}^3/\text{ч}$ на обычных сернокислотных установках). В связи с этим нужны маленькие реакторы, для которых характерны большие относительные теплотери. Для работы в таких условиях необходим катализатор с низкой температурой зажигания и высокой устойчивостью к дезактивации при пониженных температурах. Катализатор должен будет производить требуемое количество триоксида серы, чтобы обеспечить его концентрацию в зоне ЭСФ до 20 ppmv. Это типичная расчетная концентрация для электрофильтра с номинальным сопротивлением летучей золы 10^{11} Ом. Реальная рабочая концентрация SO_3 может быть ниже и являться функцией от истинного сопротивления золы и скорости газов в ЭСФ.

В условиях ужесточения экологических требований к предприятиям во всем мире можно констатировать факт значительной потребности в создании новых и модернизации существующих установок пылеулавливания для достижения эффективности, соответствующей нынешним и перспективным природоохранным нормативам.

Выполненный литературный обзор позволяет утверждать, что процесс

окисления диоксида серы в триоксид не только весьма актуален в современной промышленности, но и требует дальнейших исследований по его совершенствованию.

1.2 Известные катализаторы процесса окисления SO_2 в SO_3 .

Реакция окисления оксида серы (IV) до оксида серы (VI) представляет собой гетерогенно-каталитическую, обратимую, экзотермическую реакцию, протекающую с уменьшением объема, и описывается уравнением:



Согласно принципу Ле Шателье, для рассматриваемой реакции понижение температуры и повышение давления увеличивают равновесную степень превращения (таблица 1.3).

Таблица 1.3. Влияние температуры и давления на конверсию SO_2 [50].

Температура, °С	Степень окисления SO_2 в SO_3 в % при давлении в ат					
	1	5	10	25	50	100
400	99,2	99,64	99,72	99,87	99,88	99,92
450	97,5	98,9	99,2	99,5	99,6	99,7
500	93,5	96,9	97,8	98,6	99	99,3
550	85,6	92,9	94,9	96,7	97,7	98,3
600	73,7	85,8	89,5	93,3	95	96,4

Существенным критерием процесса также является скорость окисления диоксида серы в триоксид, обуславливающая объем используемой контактной массы, соответствующие размеры реактора и другие технико-экономические параметры.

Поскольку энергия активации реакции (1) в отсутствие катализатора весьма велика (более 280 кДж/моль), то она практически не идет даже при высоких температурах. Применение катализатора снижает энергию активации (до 92 кДж/моль для ванадий-оксидного катализатора ИК-1-6), позволяя тем самым проводить реакцию окисления SO_2 при умеренных

температурах с достижением высоких равновесных степеней превращения [8, 10].

1.2.1 Платиновые катализаторы.

С XIX века лучшим катализатором процесса окисления SO_2 в SO_3 считали металлическую платину, активность которой почти одновременно обнаружили англичанин Филлипс П. (1831 г.) и немецкий химик Дёберейнер И. В. (1832 г.) [50-53]. Первоначально платину применяли в чистом виде, но вскоре стали наносить в мелкораздробленном состоянии на минеральные вещества с развитой поверхностью: асбест, пемзу, силикагель и др. (рис. 1.9). Это позволило резко увеличить поверхность платины путем распределения ее в виде мелких кристаллов на большой поверхности носителя. Так, поверхность 1 г Pt в виде сеток из нитей диаметром 0,09 мм составляет примерно $2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$, а в виде кристаллов с длиной ребра 40 \AA – около 70 м^2 , то есть примерно в 35 тысяч раз больше [50].

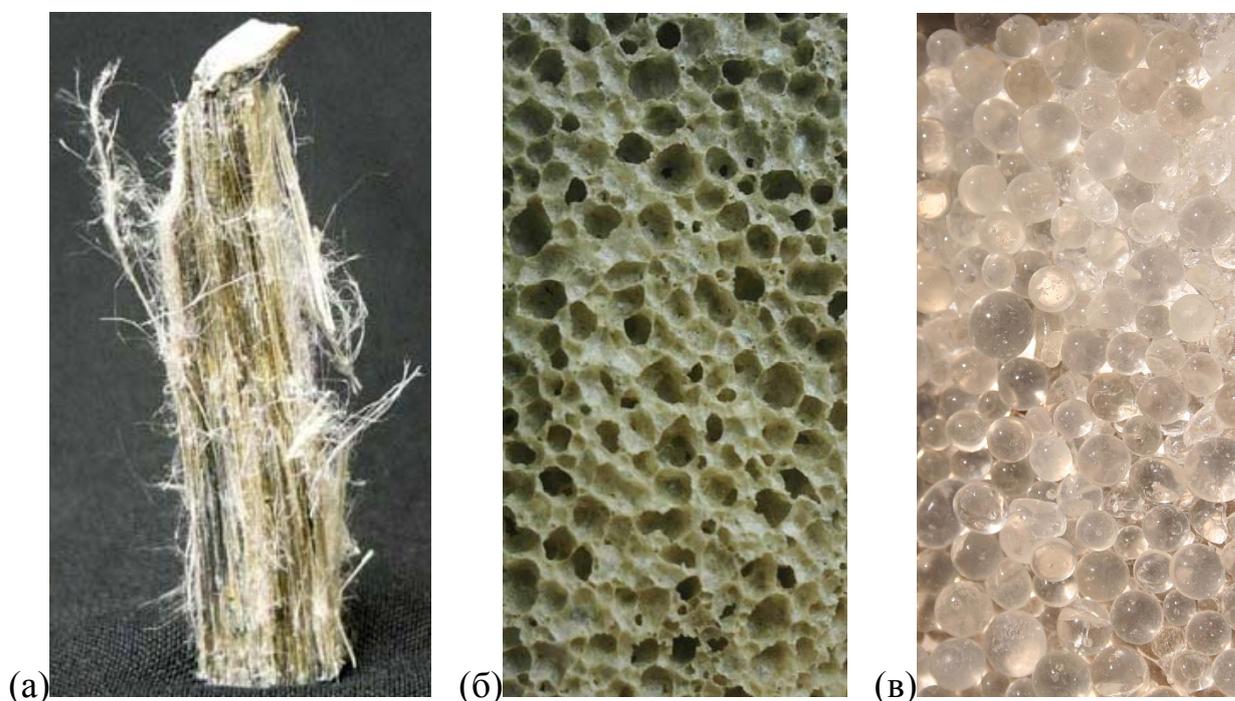


Рис. 1.9. Традиционные носители платиновых катализаторов: (а) – асбест волокнистый, (б) – вулканическая пемза, (в) – технический силикагель.

Платина по своей активности превосходит другие катализаторы и выгодно отличается от них по температурным характеристикам (таблица 1.4), в том числе и пониженной температурой зажигания (начала работы) в процессе окисления диоксида серы в триоксид.

Однако платиновые контактные массы характеризуются довольно низкой стойкостью к дезактивации: присутствие в газе незначительных количеств мышьяка, селена, теллура, хлора и других соединений быстро «отравляют» катализатор и значительно снижают его активность. Это ведет к усложнению аппаратного оформления из-за необходимости тщательной очистки газа и тем самым повышает стоимость готового продукта. Главным же недостатком Pt-катализаторов является их чрезвычайно высокая стоимость (до 50-70 USD за кг), связанная с использованием больших количеств платины (до нескольких массовых %) [10, 50, 54].

Таблица 1.4. Каталитическая активность оксидов некоторых металлов и металлической платины в реакции окисления SO_2 в SO_3 [54].

Катализатор	Pt	V_2O_5	Cr_2O_3	Fe_2O_3	WO_2	CuO	MoO_3	Mn_2O_3
Максимальное превращение SO_2 в SO_3 , %	99,5	90	81	69,5	62,5	58,7	47	22
Температура, отвечающая максимуму превращения SO_2 в SO_3 , °C	425	512	580	625	670	700	700	700

1.2.2 Железооксидные катализаторы.

Выше обозначенные недостатки платины обусловили поиски других катализаторов рассматриваемого процесса. Первым претендентом на эту роль стал оксид железа, каталитическая активность которого была обнаружена в 50-х годах XIX столетия, а практическое использование в контактных серноокислотных установках началось с 1898 года в форме

колчеданных огарков [50]. Доступность этого материала привлекла к нему внимание большого числа исследователей.

Было установлено, например, что таблетки из пыли, уловленной в сухих электрофильтрах, значительно превосходят по активности кусковой огарок. А из природных материалов наилучшие результаты дают породы, содержащие гидрат окиси железа. Так, болотная руда по своей активности стоит наравне с лучшими образцами катализаторов из пыли сухих электрофильтров. В свою очередь железосодержащие глины, хотя и демонстрируют некоторый рост конверсии с увеличением содержания Fe_2O_3 , в целом наоборот имеют более низкую степень превращения в сравнении с пиритными огарками [50].

Большинство исследователей отмечает резкое уменьшение конверсии на оксиде железа при понижении температуры (падение начинается в интервале $580-660^\circ C$), причем применение активаторов заметно эту ситуацию не меняет. Было обнаружено, что высокие значения скорости реакции на железооксидных катализаторах достигаются лишь при температурах выше $625^\circ C$, а это исключает возможность достижения высоких степеней превращения. Указанные факты объясняются тем, что при температурах ниже $640-650^\circ C$ катализатор связывает значительное количество триоксида серы, возрастающее с понижением температуры, и оксид железа превращается в сульфат, являясь причиной резкого падения активности [50].

Таким образом, можно резюмировать, что возможность практического применения железооксидных катализаторов, несмотря на их дешевизну и доступность, весьма ограничена невысокой активностью даже при высоких температурах проведения процесса.

1.2.3 Ванадиевые катализаторы.

Первые патенты на применение в качестве катализаторов окисления оксида серы (IV) в оксид серы (VI) ванадиевой кислоты и растворимых ванадатов, нанесенных на асбест, пемзу и другие пористые носители были

получены в 1900 (Германия) и 1901 (Англия) годах [50]. Последующие многочисленные исследования показали, что чистый пятиоксид ванадия обладает слабой каталитической активностью, которая резко возрастает в присутствии солей щелочных металлов, особенно калия [55, 56].

Начиная с конца 30-х годов XX-го века и по настоящее время, основными катализаторами окисления SO_2 в мировом производстве являются ванадиевые катализаторы (рис. 1.10).



Рис. 1.10. Разновидности ванадиевых катализаторов.

Как правило, эти катализаторы представляют собой смесь следующего состава [8, 10, 50, 54, 55]:

- 1) собственно каталитически активное вещество – пятиокись ванадия (V_2O_5), с концентрацией, в среднем, порядка 6-9%;
- 2) активаторы – вещества повышающие активность V_2O_5 , например соединения калия, натрия, цезия, рубидия, бария и др.;
- 3) гранулированные пористые носители природного или искусственного происхождения, создающие структурную основу катализатора, например кремнезем, диатомит, гипс, силикагель и пр.

В СССР первым промышленным ванадийсодержащим катализатором для окисления сернистого ангидрида в серный стал БАВ – контактная масса,

названная так по начальным буквам элементов, входящих в ее состав: барий, алюминий, ванадий [50, 54, 57, 58]. Примерный его состав следующий: $V_2O_5+K_2SO_4+BaSO_4+Al_2(SO_4)_3$ +кремнезем [8]. Одним из минусов БАВ было то, что он изготовлялся как полупродукт, превращавшийся в настоящий катализатор лишь после обработки его низкоконцентрированным диоксидом серы, которую обычно осуществляли на заводах непосредственно в промышленном контактном аппарате. Так как этот процесс сопровождается значительным выделением тепла, то насыщение проводили слабым сернистым газом ($<0,5\% SO_2$) чтобы избежать перегрева катализатора, приводящего к спеканию контактной массы и потере ею активности [10, 53, 54].

Имеющиеся у БАВ недостатки послужили основанием для разработки катализатора СВД (сульфо-ванадо-диатомитовый) следующего состава: $V_2O_5+K_2S_2O_7$ +диатомит+гипс [8]. СВД не требует предварительного насыщения сернистым газом, обладает высокой механической прочностью и термически более устойчив, стоимость его ниже и технология изготовления проще, чем массы БАВ [10, 54, 59]. Однако активность СВД, при содержании в диатомите более $3,5\% Al_2O_3$, может быть ниже активности БАВ (на 6-8%), что, соответственно, при одинаковых условиях контактирования может приводить к несколько большей загрузке (по массе) катализатора СВД в реактор, чем БАВ [53, 59]. Также на активности СВД сказывается качество природного диатомита, которое в значительной степени зависит от места его добычи (залегания) [60].

Были разработаны и различные модификации СВД. Например, катализатор СВНТ (сульфованадиевый низкотемпературный) изготавливаемый в насыщенном SO_2 состоянии и отличающийся повышенной активностью при низких температурах (до $460^\circ C$) [59]. Или катализатор ТС (термостабильный) более устойчивый к термической инактивации, чем СВД, и предназначенный для переработки газов повышенной концентрации ($10-11\% SO_2$) [55].

Ванадиевые катализаторы ИК (Института катализа) по сравнению с БАВ и СВД обладали более высокими активностью (ИК-1) и температурной устойчивостью (диапазон эффективной работы ИК-2 470-670°C) [10, 59].

Катализаторы СВС (сульфованадат на силикагеле) и ИК-1-4, в отличие от катализатора СВД, производятся с использованием в качестве носителя для гидратированного пятиоксида ванадия осажденного силикагеля по несколько отличающимся между собой технологическим схемам [55, 60]. Применение этих катализаторов при концентрации SO₂ в перерабатываемом газе 8-9% позволяет снизить температуру на входе в первый слой катализатора до 405-410°C [55].

Были также созданы ванадиевые катализаторы для проведения модифицированных процессов окисления SO₂ в SO₃. Так, был разработан износоустойчивый термостойкий катализатор КС на сферическом алюмосиликатном носителе для работы в кипящем слое [55, 59, 60]. Для переработки газов с повышенной концентрацией SO₂ и под давлением были созданы ванадиевые катализаторы, обладающие повышенными прочностью и термостабильностью, пониженными температурой зажигания и гидравлическим сопротивлением [55].

В настоящее время в нашей стране выпускаются три типа серноокислотных катализаторов: ИК-1-6, СВД и СВС, каждый из которых имеет несколько модификаций (таблица 1.5). Подобные катализаторы предлагают и иностранные производители: 04-110, 04-111, 04-115 химического концерна BASF (Германия); VK-38, VK-48, VK-59, VK-69 компании по производству катализаторов Haldor Topsoe (Дания); CS-110, CS-210, LP-110, LP-120 транснациональной корпорации Monsanto Environmental Chemical Systems (США); Saint Gobain (Франция); Kemira (Финляндия) и др [55, 63-65].

Таблица 1.5. Основные характеристики ванадиевых катализаторов, производимых в России [61-64].

Производитель	Наименование	Активность (%) при температуре		Содержание, % масс.		Доп. промотор	Рабочий диапазон температур, °С	Форма и внешний Ø зерна, мм	Насыпная плотность, г/см ³
		420°С	485°С	V ₂ O ₅	K ₂ O				
ЗАО «Самарский завод катализаторов»	ИК-1-6М (НТ)	52	84	7,5	12-14	--	400-600	гранула Ø 5-6;	0,65±0,1
	ИК-1-6М (ВТ)	45	85	7,5		--	415-630		
	ИК-1-6М (Ц)	56	87	7,5		цезий	360-500	трубка Ø 6-10;	0,55±0,05
	СВД (НК)	--	84	7,5	9-10	--	415-630		
	СВД (НКЦ)	50	84	7,5		цезий	380-500		
	СВНТ (НК)	40	83	7,5		--	400-610		
СВД (КД)	--	83	6,5	--		420-620	гранула Ø 5-6,5;	0,7±0,1	
ООО «Щелковский катализаторный завод»	СВД (К-Д, К)	50	85	6,5	цезий	360-620			
	СВНТ	35	83	6,5	--	390-620	трубка Ø 8, 10, 20, 30	0,55±0,15	
	ИКА-1-6	35	83	6,5	12-14	--			390-620
ООО НВЦ «Катализ»	СВС	47	82	7,8	13,6	--	--	кольца Ø 8	0,6

Обычно ванадиевую контактную массу формуют, придавая ей вид таблеток, колец, сферических или цилиндрических гранул, цилиндрических трубок, зерен неправильной формы. Для увеличения удельной поверхности катализатора и снижения гидравлического сопротивления слоя часто используют рифление и оребрение перечисленных типов зерен.

Известны попытки создания блочных ванадиевых катализаторов сотовой структуры, в которых крупноформатные блочно-зернистые формы создаются путем склеивания зерен ванадиевого катализатора с помощью минеральных связующих сложного состава [66-69]. Такие катализаторы могли бы иметь низкое гидравлическое сопротивление реакционному потоку, а также могли бы применяться в среде запылённых реакционных газов. Следует, однако, заметить, что эти разработки находятся на лабораторной стадии и до настоящего времени не увенчались созданием блочных ванадиевых катализаторов промышленного уровня.

Исследования влияния различных щелочных металлов на активность ванадиевого катализатора показали, что максимально положительное воздействие оказывает калий, поэтому он широко применяется в качестве активатора. Было установлено, что в условиях катализа оксид калия превращается в $K_2S_2O_7$ с последующим образованием каталитически активных низкоплавких соединений – пиросульфованадатов $3K_2S_2O_7 \cdot V_2O_5$, $2K_2S_2O_7 \cdot V_2O_5$ и $K_2S_2O_7 \cdot V_2O_5$, разлагающихся соответственно при 315-330°C, 365-380°C и 400-405°C [50, 55, 56].

Таким образом, в процессе окисления диоксида серы ванадиевая контактная масса в целом представляет собой пористый носитель, поверхность пор которого смочена пленкой раствора пятиоксида ванадия в жидком пиросульфате калия [10, 50, 70].

Поскольку активный компонент ванадиевых катализаторов в температурной области их применения находится в расплавленном состоянии, возникает специфическая особенность в механизме окисления SO_2 , при этом процесс окисления протекает внутри расплавленного слоя

активного компонента. Диоксид серы и кислород, сорбируемые поверхностью катализатора и растворенные в расплаве, взаимодействуют с пентоксидом ванадия: $V_2O_5 + SO_2 = V_2O_4 + SO_3$, $V_2O_4 + 0.5O_2 = V_2O_5$ [8, 10, 50].

Когда доступна большая площадь поверхности – реакция протекает во всем объеме расплава вследствие его малой величины. Со снижением реакционной поверхности катализатора толщина пленки расплава увеличивается, а скорость реакции лимитируется диффузией газообразных компонентов в объеме расплава. Толщина пленки, при которой ее объем полностью используется в работе катализатора, составляет 0,06 мкм при 485°C и 0,2 мкм при 420°C [55].

Рост рабочей температуры выше 600-620°C вызывает необратимое снижение активности ванадиевой контактной массы. По предположению Г.К. Борескова причиной этого является превращение активного компонента катализатора в ванадил-ванадаты [50]. По другой теории, калий, входящий в состав ванадиевого катализатора, начинает взаимодействовать с носителем и частично выводится из активного комплекса $K_2S_2O_7 \cdot V_2O_5$, вследствие чего последний разрушается и конверсия SO_2 падает [53]. Дополнительному снижению активности при повышенных температурах способствуют перестройка структуры катализатора, уменьшение его пористости и размера доступной реакционной поверхности [2, 10, 50, 53, 54, 70].

При снижении температуры процесса менее 380-400°C активность катализатора также снижается, но уже вследствие превращения V^{5+} в V^{4+} с образованием малоактивного сульфата ванадила: $V_2O_5 + SO_3 + SO_2 = VOSO_4$ [10, 50, 70].

Срок службы ванадийсодержащих катализаторов составляет 1-2 года на верхних полках контактного аппарата и 4-5 лет – на нижних слоях [71-73]. Основными причинами падения каталитической активности ванадиевых масс являются следующие:

- переход значительной части ванадия в четырехвалентное состояние;
- изменения пористой структуры носителя при нарушении теплового

режима работы катализатора;

- накопление контактных ядов – мышьяка, сульфата железа (II), тумана серной кислоты;
- потери части ванадия в виде летучих соединений, образующихся с некоторыми компонентами газа при некачественной газоочистке.

В итоге, к преимуществам ванадиевых катализаторов можно отнести их невысокую стоимость (от 3-4 до 6-8 USD за кг) и большую доступность на рынке. К тому же они более устойчивы к действию контактных ядов, чем металлическая платина, обладают хорошей активностью и стабильностью. Однако нижняя граница температурного диапазона их работы все же достаточно высока.

К их недостаткам также можно отнести довольно высокое гидравлическое сопротивление засыпки слоя ванадиевых гранул, увеличивающееся со временем вследствие их засорения и спекания. При этом низкая механическая прочность силикатных носителей, используемых в этих катализаторах, существенно затрудняет производство этих катализаторов в виде структурированных каталитических блоков, отличающихся низким гидравлическим сопротивлением, а также возможностью применения в сильно запыленных потоках.

1.2.4 Углеродные катализаторы.

Из исследовательской практики известны также катализаторы окисления диоксида серы на основе активированных углей (рис. 1.11) [48]. Безусловными достоинствами таких катализаторов являются:

- очень низкое значение минимальной рабочей температуры (порядка 120-150°C),
- относительно высокая активность и устойчивость работы при невысоких концентрациях SO₂,
- работоспособность во влажных потоках.

Для окисления диоксида серы теоретически могут использоваться

традиционные недорогие (2-3 USD за кг) марки гранулированных активированных углей. Однако в пористой структуре таких углей велика доля микро- и мезопор (1-10 нм), в которых возникает сильное капиллярное давление, что приводит к конденсации образующейся серной кислоты. По этой причине в газообразных продуктах реакции фактически отсутствует SO_3 , а катализатор быстро теряет активность из-за блокировки пор. Кроме того, традиционные активированные угли обладают крайне невысокой механической прочностью.

Эти препятствия могут быть устранены за счет использования специфических марок активированного пироуглерода с характерной высокой долей макропор (>10-30 нм) и практически полным отсутствием микро- и мезопор. Примером такого углеродного материала является пористый композитный материал "Сибунит", разработанный в Институте Катализа СО РАН и сочетающий в себе свойства графита и активированного угля [74,75]. Он имеет вид гранул диаметром 1-3 мм, обладает удельной поверхностью 200-350 м²/г и средним размером пор 20-50 нм.



Рис. 1.11. Разновидности углеродных катализаторов.

Однако такие материалы отличаются существенно более высокой стоимостью (25-30 USD за кг), кроме того, они в настоящее время производятся в ограниченных количествах (менее 100 тонн в год).

Дополнительно необходимо отметить, что осуществление

экзотермической реакции окисления диоксида серы в триоксид при высоких исходных концентрациях SO_2 сопряжено с существенным адиабатическим разогревом. Соответственно даже при невысокой стартовой температуре максимальная температура в слое катализатора может достигать $250\text{-}300^\circ\text{C}$. При таких температурах становится возможным протекание побочных реакций взаимодействия углерода с кислородом и диоксидом серы, что будет приводить к выгоранию углерода и образованию нежелательных побочных продуктов (CO , CO_2 , COS , CS_2 , элементарной серы). По этой причине использование углеродных катализаторов в концентрированных SO_2 -содержащих потоках не целесообразно.

Резюмируя вышесказанное, можно отметить насущную необходимость в разработке новых технологий окисления SO_2 на основе новых катализаторов с пониженной температурой зажигания, широким температурным диапазоном эффективной работы и возможностью изготовления структурированных блоков с пониженным гидравлическим сопротивлением реакционному потоку.

1.3 Перспективные стекловолокнистые катализаторы.

Одними из перспективных в данном направлении являются катализаторы на основе стекловолокнистых материалов.

Стекловолокнистый катализатор (СВК) – это принципиально новый тип каталитических систем, где в качестве носителей используются стеклянные микроволокна, структурированные в виде нитей в стеклотканях различного плетения, а активные компоненты выбираются из широкого ряда металлов (Pt , Pd , Ph , Jr , Ag , Au , Fe , Cr , Co , N , Mn , Pb , Cu и др.) и/или их оксидов, композиция которых и содержание определяется требованиями конкретного каталитического процесса (рис. 1.12).



Рис. 1.12. Разновидности стекловолоконистых катализаторов.

Такие катализаторы в целом были известны достаточно давно [76-77], однако их активное исследование и применение началось только в 90-х годах XX-го века [78-81].

Систематические научные исследования стекловолоконистых катализаторов, содержащих в качестве активных компонентов благородные металлы (в первую очередь – Pd и Pt), были впервые проведены в Институте катализа СО РАН [82-87].

В результате этих исследований было предложено новое поколение стекловолоконистых катализаторов, в которых внутри стекловолокна, на глубине до 10 нм, целенаправленно формируются каталитически активные наноструктуры, где активный компонент находится в метастабильной заряженной форме с высоким уровнем дисперсности (рис. 1.13) [84, 85]. Такое состояние обеспечивает уникальные каталитические свойства, которые принципиально невозможно реализовать на традиционных типах носителей, где благородный металл обычно присутствует в виде металлических частиц.

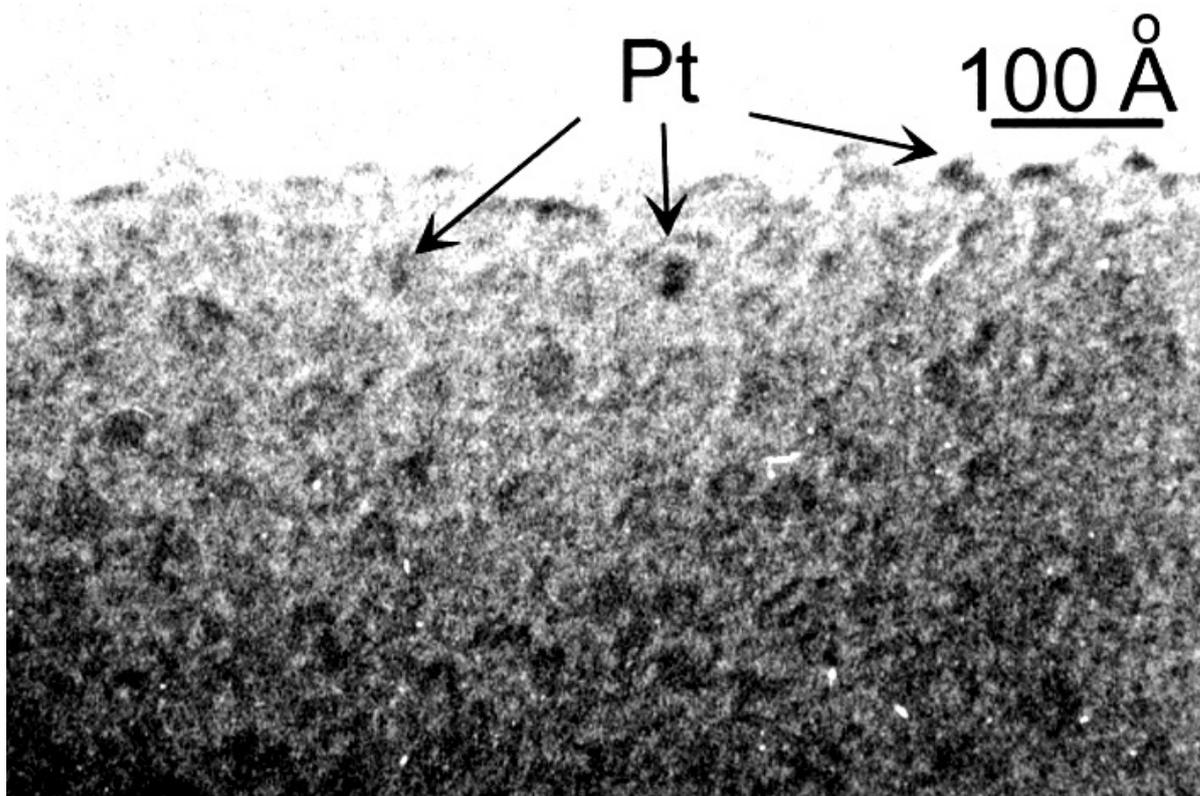


Рис. 1.13. Платина на поверхности и в структуре стекловолокна [82].

Было показано, что в ряде реакций наблюдается высокая активность и селективность СВК, кроме того, отмечается их чрезвычайно высокая устойчивость к дезактивации в различных агрессивных средах [85-90]. Существенным достоинством таких катализаторов является сверхнизкое содержание активного компонента (на уровне 0,01%-0,03% масс.), что, например, применительно к платине обеспечивает их относительно невысокую стоимость.

Весьма важным отличием стекловолоконистых катализаторов является их оригинальная геометрическая структура, высокие механические прочность и гибкость, что открывает уникальные возможности для создания новых типов структурированных слоев любой формы, обладающих низким гидравлическим сопротивлением, улучшенным тепло- и массопереносом [91]. Это, в свою очередь, позволяет создавать каталитические реакторы принципиально новых конструкций.

Возможные промышленные сферы использования СВК известные к настоящему времени таковы:

1. Каталитическая очистка газовых промышленных выхлопов от органических примесей и CO, очистки выхлопных газов автомобильных двигателей [80, 81, 85, 88-90, 99]. Эти катализаторы могут быть использованы в химической, нефтехимической, машиностроительной, автомобильной промышленности, в энергетике и многих других отраслях.
2. Гидрирование натуральных масел и жиров в производствах саломасов (маргариновая промышленность и производство технических твердых жиров) [92].
3. Гидрирование нитроароматических углеводородов (в том числе при утилизации взрывчатых веществ) [93].
4. Селективное гидрирование ацетиленовых примесей в синтез-газах на производствах олефинов и мономеров синтетического каучука [87] в нефтехимии.
5. Каталитическое поверхностное азотирование деталей из сталей и сплавов в машиностроении [94].

Предварительные исследования [86, 95-97] показали, что весьма перспективной областью возможного применения СВК является реакция окисления SO₂.

При этом надо отметить, что стекловолоконистые катализаторы относительно слабо исследованы в этой реакции, в особенности – в плане их свойств, важных для модернизации существующих и разработки новых процессов окисления SO₂ и контактных аппаратов для их реализации (кинетика протекающих реакций, срок службы СВК в реальных промышленных условиях и пр.).

1.4 Постановка научной задачи.

Выполненный литературный обзор позволяет констатировать тот факт, что каждая из рассмотренных областей применения процесса окисления диоксида серы в триоксид имеет свои насущные проблемы.

Для сернокислотной промышленности актуально увеличение производительности существующих контактных аппаратов без дополнительных затрат путем повышения концентрации диоксида серы на входе в реактор, плюс одновременное снижение содержания SO_2 в отходящих газах.

В процессах кондиционирования дымовых газов угольных теплоэлектростанций, призванной повысить эффективность работы электрофильтров по улавливанию выбрасываемых в атмосферу частиц летучей золы, существует потребность в компактных контактных аппаратах с относительно небольшой производительностью по триоксиду серы ($\approx 2-20 \text{ м}^3/\text{ч}$), которые могли бы устойчиво работать в условиях довольно существенных тепловпотерь, свойственных для аппаратов такого масштаба.

При утилизации диоксида серы в отходящих газах предприятий цветной металлургии, требуется нейтрализовать потенциально вредное влияние на процесс окисления SO_2 в SO_3 других составляющих газовой смеси, в особенности – монооксида углерода CO .

Анализ известных гетерогенных катализаторов рассматриваемого процесса показал, что в настоящее время ванадиевые контактные массы справедливо занимают доминирующее положение в сернокислотной промышленности. Однако современные реалии и тенденции, связанные с сырьевой, технологической, экологической и экономической составляющими производства серной кислоты, диктуют направления для модернизации существующих технологий. Наиболее востребованными в этой сфере являются: расширение диапазона рабочих температур процесса окисления SO_2 в SO_3 (как в низко-, так и в высокотемпературную области) и снижение

температуры зажигания катализатора в процессе.

Применение ванадиевых катализаторов для получения триоксида серы с целью кондиционирования отходящих газов угольных ТЭС также вызывает определенные трудности, в первую очередь связанные с высокой степенью вероятности их низкотемпературной дезактивации, вызванной локальными теплотерями при работе в малоразмерном реакторе.

Одним из вариантов решения вышеперечисленных проблем может стать использование в промышленном процессе окисления SO_2 в SO_3 термостойкого катализатора с пониженной температурой «зажигания» и повышенной низкотемпературной активностью, имеющего низкое гидравлическое сопротивление и способного работать в присутствии посторонних примесей в газе.

Перспективными в обозначенных условиях являются платиновые стекловолоконистые катализаторы, в которых носителями для каталитически активной в процессе окисления SO_2 в SO_3 платины служат стеклянные микроволокна, объединенные в нити и сплетенные в стеклоткани. Основной особенностью СВК является возможность стабилизации платины в структуре стекловолокна в виде наноразмерных заряженных кластеров, что позволяет повысить активность и стабильность платины с одновременным снижением ее количества, содержащегося в катализаторе.

На фоне указанных ранее достоинств стекловолоконистых катализаторов следует отметить потребность в исследованиях их свойств в реакции окисления SO_2 в SO_3 , которые необходимы для усовершенствования действующих и разработки новых технологий и аппаратов окисления диоксида серы на основе СВК.

Таким образом, на основе проведенного анализа литературных данных, была сформулирована основная цель научного исследования – повышение эффективности процессов окисления SO_2 в SO_3 с использованием стекловолоконистых платиносодержащих катализаторов и их аппаратное оформление.

В соответствии с поставленной целью были сформулированы следующие основные задачи:

- исследовать каталитические свойства платиновых СВК (Pt/СВК) в реакции окисления SO_2 в SO_3 , необходимые для модернизации существующих и разработки новых технологий и аппаратов на их основе (определить оптимальный для практического применения состав Pt/СВК, исследовать температурный диапазон их работы, определить их стабильность, исследовать закономерности протекания реакционных и сорбционных процессов, а также кинетику протекающих реакций);
- разработать рекомендации по использованию Pt/СВК в существующих многополочных контактных аппаратах традиционных сернокислотных процессов с целью повышения их производительности и экологических показателей;
- разработать технологию реверс-процесса окисления SO_2 в SO_3 для очистки отходящих газов металлургических производств, содержащих существенные примеси CO , с использованием Pt/СВК для окисления CO ;
- разработать технологию и компактный контактный аппарат на основе платиносодержащего СВК по производству SO_3 для кондиционирования дымовых газов угольных ТЭС.

2. ЛАБОРАТОРНЫЕ ИСПЫТАНИЯ СВК.

2.1 Лабораторная установка и методика испытаний СВК.

Для тестирования стекловолокнистых катализаторов в процессе окисления SO_2 в SO_3 была создана экспериментальная установка и разработана методика испытаний.

Лабораторная установка состоит из следующих основных частей: блок подготовки газов, блок коммутации газовых потоков, блок реактора, блок анализа и персональный компьютер (рис. 2.1, 2.2).

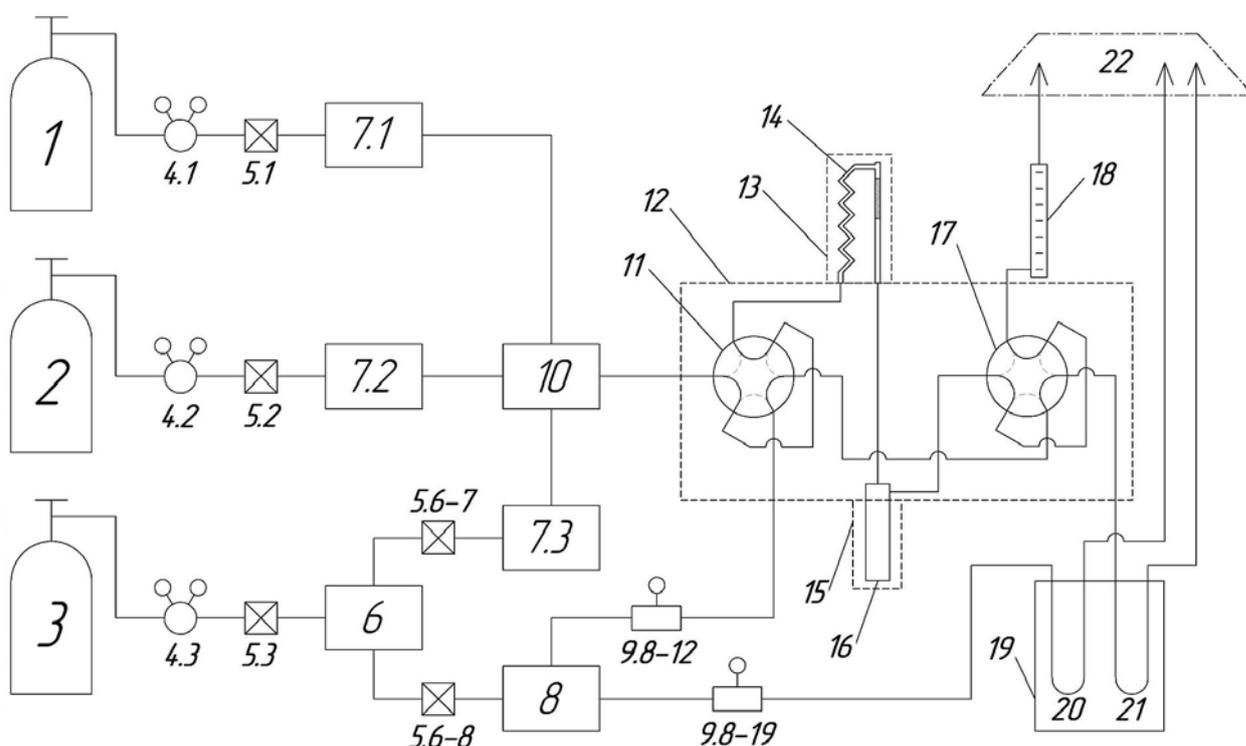


Рис. 2.1. Схема экспериментальной установки для тестирования СВК:
1 – баллон SO_2 , 2 – баллон O_2 , 3 – баллон He , 4.1; 4.2; 4.3 – манометры, 5.1; 5.2; 5.3; 5.6-7; 5.6-8 – запорные вентили, 6 – блок разделения газа, 7.1; 7.2; 7.3 – флоумасс-контроллеры, 8 – блок подготовки газа, 9.8-12; 9.8-19 – регуляторы потоков, 10 – блок смешения газов, 11 – шестиходовой пневмокран-пробоотборник ИРС, 12 – термошкаф, 13 – печь реактора, 14 – реактор, 15 – короб для ловушки SO_3 , 16 – ловушка SO_3 , 17 – шестиходовой пневмокран-пробоотборник ПРС, 18 – пенник, 19 – хроматограф, 20 – эталонная колонка, 21 – колонка с сорбентом, 22 – вытяжка.

Блок подготовки газов включает узел сжатого воздуха (необходим для питания элементов пневмоавтоматики), узел подготовки гелия (служит газом-носителем в системе хроматографического анализа, разбавителем реакционной смеси, для продувки реактора и коммутационных трактов от агрессивных газов), редукторы и запорные вентили, регуляторы потоков и флоумасс-контроллеры (регуляторы расхода газа (РРГ) по теплопроводности). Газы подаются из баллонов, сжатый воздух – из общей системы пневмопитания института.



Рис. 2.2. Внешний вид экспериментальной установки для тестирования стекловолокнистых катализаторов.

Блок коммутации газовых потоков обеспечивает приготовление исходной реакционной смеси (ИРС), подачу ИРС в реактор, отбор проб ИРС и ПРС (продуктовая реакционной смеси) посредством соответствующих пневматических кранов, подачу проб на хроматографический анализ, вывод отходящих газов в общую вытяжную систему института.

Блок реактора включает реактор проточного типа с диаметром

внутреннего сечения 3 мм, выполненный из инертного термостойкого материала (пирексное стекло), печи для нагрева реактора и ловушки для триоксида серы, где в качестве поглотителя используется серная кислота.

Блок анализа ИРС и ПРС состоит из хроматографа ЛХМ-8 с детектором по теплопроводности и программного обеспечения для обработки хроматограмм.

Персональный компьютер с помощью соответствующих программ обеспечивает управление флоумасс-контроллерами (установка и контроль расхода газов), а также запись, хранение и обработку экспериментальных данных, получаемых с хроматографа и температурных датчиков.

Согласно методике испытаний, образец катализатора в виде отдельных нитей длиной 60 мм загружается в стеклянный реактор проточного типа (рис. 2.3), масса навески составляет 0,17-0,19 г.



Рис. 2.3. Внешний вид лабораторного реактора (а) и реакционной зоны с нитками стекловолокнистого катализатора (б).

Такая упаковка катализатора (относительно большая длина слоя при малом диаметре реактора) позволяла обеспечить интенсивный внешний теплообмен и, таким образом, хорошую тепловую управляемость и высокую однородность температуры по длине слоя катализатора даже при существенных адиабатических разогревах в реакции. Большая протяжённость слоя также позволяла вести процесс при относительно высоких линейных скоростях движения реакционной смеси, тем самым минимизируя внешнедиффузионное торможение реакций, а также обеспечивая в реакторе гидродинамический режим, близкий к режиму идеального вытеснения.

Газовые капилляры, а также регуляторы расхода газов были с учетом потенциально высокой коррозионной активности реакционной смеси изготовлены из нержавеющей стали.

Исследования образцов проводили в интервале температур 300-550°C с шагом 50-100°C при атмосферном давлении. При каждой температуре испытания велись до достижения стационарной активности катализатора. Концентрацию диоксида серы поддерживали в диапазоне 1,0-2,0% об., кислорода – 3,0-4,0% об. (остальное – гелий). Расход газовой смеси – 51 мл/мин; время контакта – 0,5 с.

2.2 Исследуемые образцы СВК.

Для лабораторных испытаний были синтезированы образцы катализаторов, различающиеся составом стеклосителителя, типом плетения ткани и содержанием активного компонента (рис. 2.4, таблица 2.1).

В качестве носителей использовали два типа кремнеземных стеклотканей, содержащих примеси Al и Zr (далее – Al-Si и Zr-Si стеклоткани).



Рис. 2.4. Образцы исследуемых СВК.

Al-Si стеклоткани произведены на АО "Стекловолокно", г. Полоцк, Беларусь. После выщелачивания Al-Si стеклоткань содержала $\approx 98-99,5\%$ SiO_2 , $\approx 0,5-2,0\%$ Al_2O_3 и $0,1-0,7\%$ Na_2O . Т.е. материал представляет собой почти чистый SiO_2 с примесью небольших количеств Al и Na.

Были использованы образцы Al-Si стеклотканей, различавшихся содержанием Al, Na, а также типом плетения ткани:

- кремнеземные ткани с более плотным полотняным или сатиновым плетением нитей диаметром 0,5 мм;
- кремнеземные ткани с более рыхлым плетением в виде сетки с размером квадратных ячеек 4×4 мм, размером отверстий - 1,5×1,5 мм, при толщине нити 1 мм.

Zr-Si стеклоткань (образец KC151ЛА) произведена на опытном производстве ОАО «НПО Стеклопластик» (г. Зеленоград, Россия) выщелачиванием натрий-цирконий-силикатного стекла.

Величина удельной поверхности используемых стеклотканей невелика и примерно одинакова для всех типов тканей – 0,6-1,7 м²/г, что близко величине геометрической поверхности элементарных стекловолокон диаметром 7-10 мкм.

Платиносодержащие катализаторы получали пропиткой Zr-Si и Al-Si стеклотканей водными растворами тетрааммиаката платины $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4$. В зависимости от концентрации пропиточного раствора и метода синтеза образцы содержали 0,01-0,1% масс. платины.

Ванадийсодержащие катализаторы получали пропиткой Al-Si стеклоносителя водным раствором оксалата ванадила VOC_2O_4 . В зависимости от концентрации пропиточного раствора и условий приготовления образцы содержали 0,34-0,77% масс. ванадия.

Список синтезированных образцов СВК представлен в таблице 2.1¹.

¹ Синтез образцов катализаторов проводился сотрудниками Института катализа СО РАН Л.Г.Симоновой, А.П.Сукневым, В.Б.Гончаровым под руководством д.х.н. Б.С.Бальжинимаева

Таблица 2.1. Синтезированные образцы СВК.

№ п.п	Варьируемые условия приготовления	Обозначение носителя	Состав катализатора		
			Pt, % масс.	Al, % масс.	Na, % масс.
<i>Pt/СВК катализаторы на Al-Si стеклоносителе</i>					
1	Содержание Al в носителе	КД-3	0,02	0,15	0,03
		ССБ-20	0,03	0,53	0,05
		ССБ-17	0,03	1,26	0,09
2	Содержание Pt в катализаторе	САБ-22	0,003	1,4	0,12
		КД-3	0,06	0,15	0,03
		КД-3М1	0,11	0,22	0,03
		КД-3М2	0,26	0,39	0,03
		САБ-22	0,3	1,4	0,12
3	Содержание Na в носителе и тип переплетения	КТ-11 полотно	0,03	0,55	0,46
		КТ-11 полотно	0,03	0,55	0,46
		КТ-11 полотно	0,045	0,55	0,46
		КС-ЛА ложн. ажур	0,05	1,35	0,7
		КС-ЛА ложн. ажур	0,05	1,35	0,7
		КС-ЛА ложн. ажур	0,05	1,35	0,7
		КС-ЛА ложн. ажур	0,05	1,35	0,7
		КС-ЛА ложн. ажур	0,06	1,35	0,7
		КС-ЛА ложн. ажур	0,06	1,35	0,7
<i>Pt/СВК катализаторы на Zr-Si стеклоносителе</i>					
4	Содержание Pt в катализаторе	КС-151-ЛА	0,01	0,46%Al+ 9,93%Zr	0,03
		КС-151-ЛА	0,03	0,46%Al+ 9,93%Zr	0,03
<i>V/СВК катализаторы на Al-Si стеклоносителе</i>					
5	Содержание V в катализаторе	САБ-22	0,34%V	1,4	0,12
		САБ-22	0,77%V	1,4	0,12

После первичного рассмотрения, Pt-содержащие образцы на основе Al-Si носителей были исключены из рассмотрения в связи с низкой термостойкостью носителей (не выше 500-550°C), недостаточной для применения в процессах окисления диоксида серы.

2.3 Влияние состава носителя и активного компонента на каталитические свойства СВК в зависимости от температуры проведения процесса окисления SO_2 в SO_3 .

В результате проведенных тестов было выявлено, что образцы стекловолкнистых катализаторов с платиной в качестве активного компонента, демонстрируют в целом более высокую активность, чем аналогичные ванадиевые, особенно в области высоких температур (рис. 2.5). При этом было также обнаружено, что из V_2O_5/Al -СВК предсказуемо более активен образец с высоким содержанием ванадия, однако, общая низкая активность ванадиевых катализаторов позволила исключить их из дальнейшего рассмотрения.

Что касается платиновых катализаторов, то для них была выявлена достаточно парадоксальная закономерность (рис. 2.5) – их активность последовательно росла по мере снижения в них содержания платины.

Исследование состояния платины в стекловолкнистом катализаторе проводилось методом УФ-Вид спектроскопии². УФ-Вид спектры исследованных образцов снимали методом диффузного отражения на образцах ткани без каких-либо предварительных обработок. Съемка проводилась на спектрометре UV-Vis 2501 (Shimadzu) оборудованном приставкой ISF-240 в диапазоне 11000-54000 cm^{-1} (190-900 нм) с шагом 2 нм. Спектры представлены в шкале Кубелки-Мунка $F(R)$ с линейной разверткой по волновым числам. Результаты охарактеризования образцов Pt/Zr-СВК

² Спектральное охарактеризование образцов СВК здесь и далее проводилось сотрудником Института катализа СО РАН д.х.н.Е.А.Паукштисом

представлены на рис. 2.6 и в таблице 2.2.

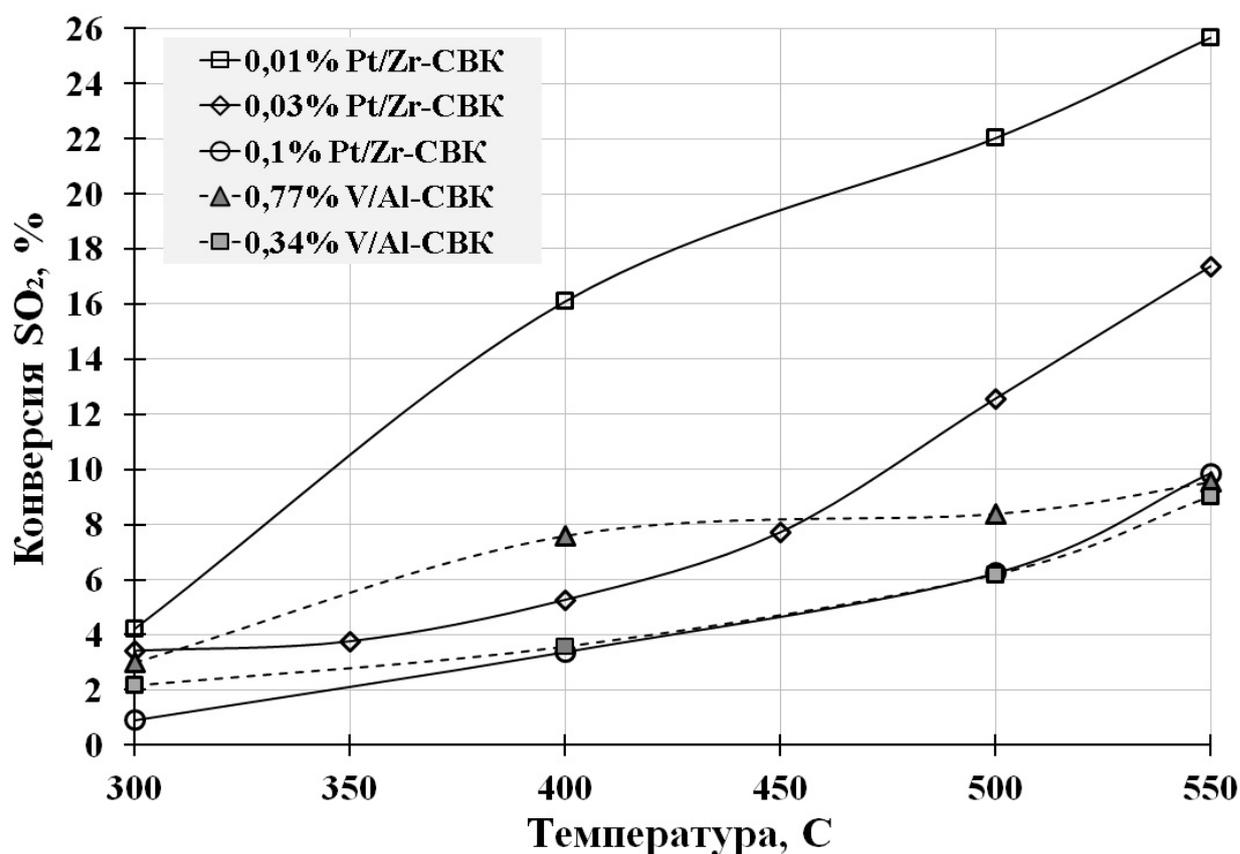


Рис. 2.5. Зависимость конверсии SO_2 от температуры эксперимента на СВК: 0,01/0,03/0,1% Pt/Zr-CBK – образцы на Zr-Si стеклоносителе с массовым содержанием платины 0,01%, 0,03% и 0,1% соответственно; 0,77/0,34% V_2O_5 /Al-CBK – образцы на Al-Si стеклоносителе с массовым содержанием ванадия 0,77%, и 0,34% соответственно.

По полученным спектрам видно, что в образце 0,01% Pt/Zr-CBK платина присутствует в виде кластеров с размерами менее 1 нм, локализованными в объеме стекловолокон (полоса поглощения 37000 см^{-1}), и в виде металлических частиц с размерами ≈ 10 нм, находящимися на внешней поверхности волокон (полоса поглощения 45500 см^{-1}). Кроме этого, в спектре наблюдается слабая полоса около 18000 см^{-1} , относящаяся к d-d переходам Pt^{+2} в оксидах платины.

Для образца 0,03% Pt/Zr-CBK наблюдаются полосы 18000 см^{-1} , 37000 см^{-1} и 47400 см^{-1} , относящиеся, соответственно, к оксиду платины, ее кластерам и металлическим частицам.

Для образца 0,1% Pt/Zr-СВК наблюдается лишь полоса 45500 см^{-1} , относящаяся к металлическим частицам платины.

Таким образом, данные УФ-Вид спектроскопии показывают, что снижение общего количества платины в образце приводит к существенному уменьшению интенсивности полос, принадлежащих металлическим частицам, тогда как относительная интенсивность полосы, приписываемой кластерам, увеличивается.

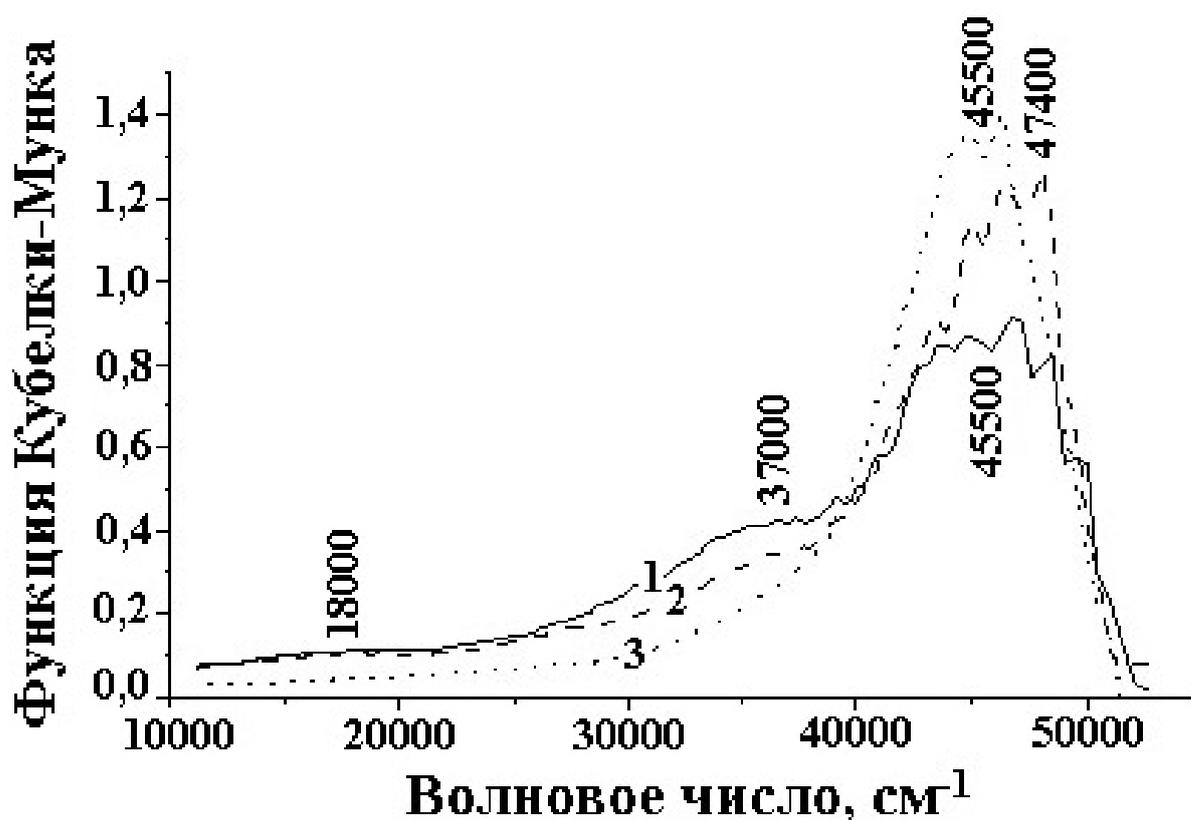


Рис. 2.6. УФ-Вид спектры диффузионного отражения образцов на Zr-Si стеклосителе с массовым содержанием платины 0,01% (1), 0,03% (2) и 0,1% (3) соответственно.

Это может быть обусловлено тем, что в пропитывающем растворе с более высокой концентрацией тетрааммиаката платины $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4$ быстрее протекает образование гидрокси-комплексов платины, которые осаждаются на внешней поверхности стекловолокна и не способны входить в объем волокна по механизму ионного обмена.

Таблица 2.2. Расшифровка полученных УФ-Вид спектров.

Полоса поглощения	Форма платины	Локализация
18000 см ⁻¹	оксиды платины	в объеме стекловолокон
37000 см ⁻¹	кластеры платины размером менее 1 нм	
45500 см ⁻¹	металлические частицы платины размером ≈10 нм	на внешней поверхности стекловолокон
47400 см ⁻¹	крупные металлические частицы платины размером ≈30 нм	

Кроме того, при повышении общего содержания платины происходит смещение частоты полосы поглощения, обусловленной металлическими частицами Pt на внешней поверхности СВК, от 45500 см⁻¹ до 47400 см⁻¹ и рост ее относительной интенсивности. Этот сдвиг может свидетельствовать об увеличении количества платины в виде металлических наночастиц и о росте среднего размера этих частиц (≈ 30 нм). Известно, что Pt частицы размером 9,5 нм в УФ спектрах характеризуются полосой поглощения около 45500 см⁻¹, в то время как для массивной платины наблюдается полоса поглощения около 48500 см⁻¹.

На основании этих данных можно сделать вывод о том, что платина в форме заряженных наноразмерных кластеров является основным активным компонентом СВК в реакции окисления диоксида серы.

2.4 Определение сорбционной емкости Pt/Zr-СВК по SO₂ и O₂.

В ходе лабораторного тестирования образцов было неоднократно отмечено, что в течение 1-го – 2-го часа эксперимента на свежих образцах СВК происходит резкое снижение наблюдаемой разности концентраций SO₂ на входе и выходе реактора с высоких значений до «стационарных»

(например, рис. 2.7).

На основе этих данных было выдвинуто предположение о том, что Pt/Zr-СВК, несмотря на незначительную величину удельной поверхности стекловолнистого носителя (не более $3 \text{ м}^2/\text{г}$), вероятно, обладает некоторой сорбционной емкостью. Такие эффекты могут оказывать существенное влияние на работу реакторов, особенно, в динамических ситуациях, связанных с пусковыми режимами или существенными колебаниями параметров процесса (состава смеси, расхода газа, реакционной температуры). Поэтому были проведены исследования сорбции диоксида серы на свежем и выдержанном 3 часа в токе гелия при 450°C Pt/Zr-СВК в смеси, содержащей только SO_2 1,5-2% об. (остальное He).

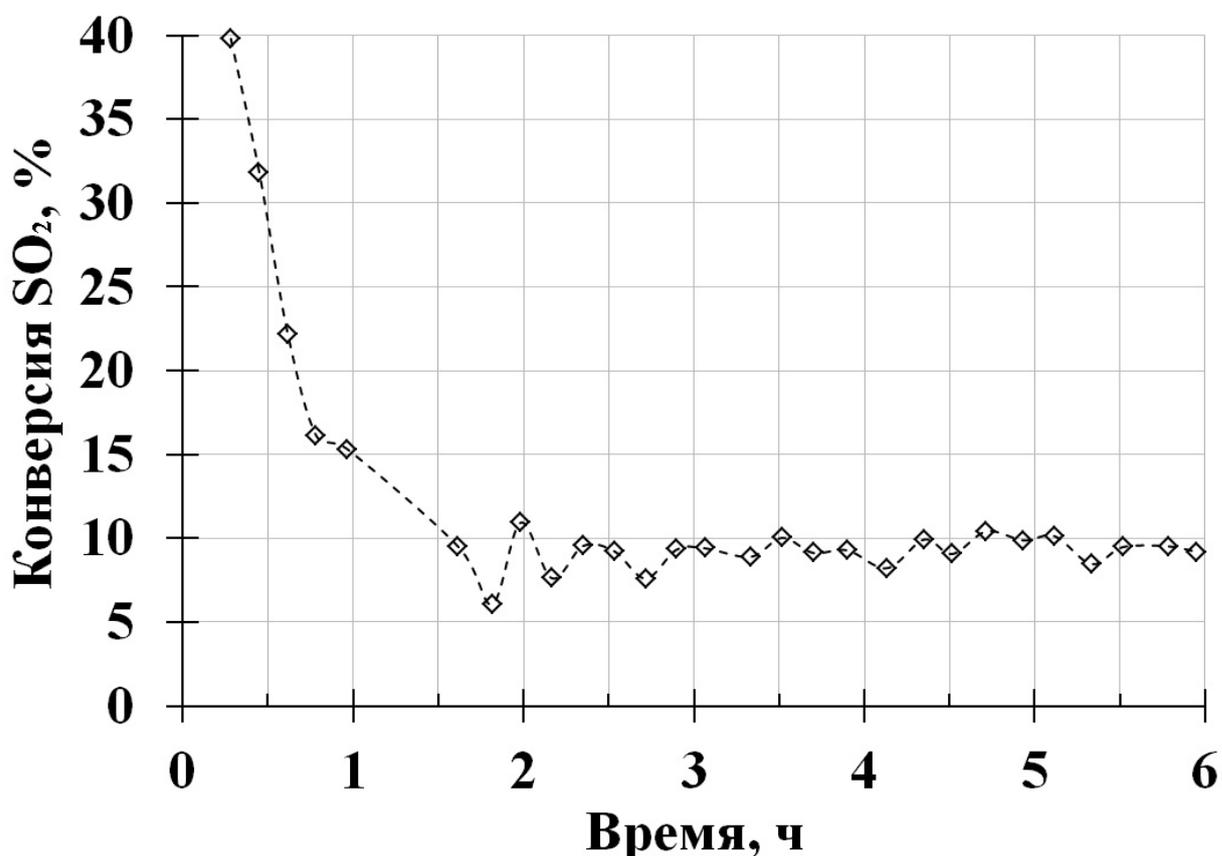


Рис. 2.7. Изменение конверсии диоксида серы во времени при температуре 500°C на образце 0,03% Pt/Zr-СВК.

Было установлено (рис. 21), что свежий образец Pt/Zr-СВК сначала активно поглощает диоксид серы, а степень сорбции SO_2 за первые 2 часа

существенно снижается (с 10% до 4%). Далее процесс стабилизируется: падение степени сорбции продолжается, но более медленно (с 4% до 3% за последующие 2 часа), с тенденцией к полному прекращению сорбции через \approx 4 часа. Расчетные данные о росте массы диоксида серы, поглощенной образцом за общее время тестирования, показывают, что сорбционная емкость свежего Pt/Zr-СВК – 0,165 г SO₂/г СВК или 16,5% масс. (эксперимент №1 в таблице 2.3).

После термообработки свежего Pt/Zr-СВК его масса уменьшилась (эксперимент №2 в таблице 2.3). Это можно объяснить тем, что с образца десорбировались неустойчивые в данных условиях вещества. Скорее всего, это молекулярная вода и, возможно, кислород.

Из рис. 2.8 видно, что выдержанный образец Pt/Zr-СВК, полученный в результате эксперимента №2 (таблица 2.3), практически не сорбирует диоксид серы: изначально низкая степень сорбции SO₂ (\approx 3%) через 2 часа падает почти до нуля.

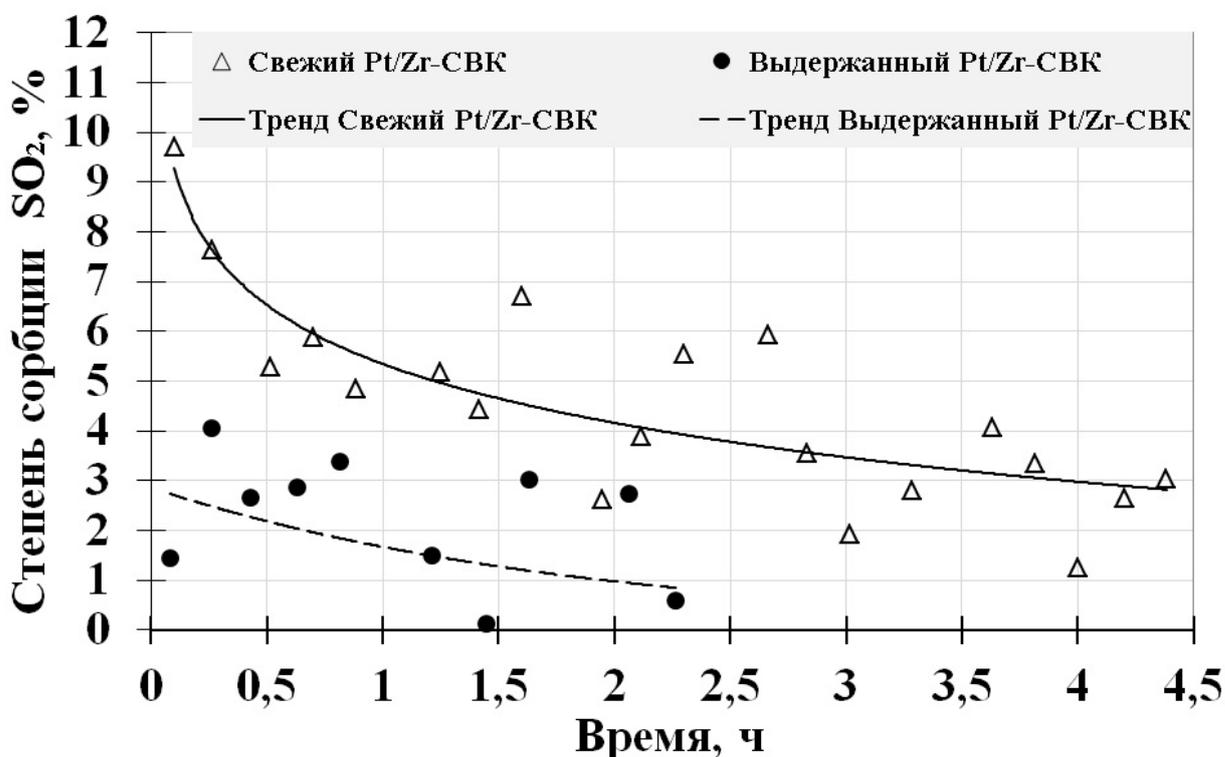


Рис. 2.8. Зависимость изменения степени сорбции SO₂ от времени при температуре 450°C в процессе сорбции на свежем и выдержанном образцах Pt/Zr-СВК в смеси без кислорода.

Таблица 2.3. Изменение массы образца 0,02% Pt/Zr-СВК в результате проведенных экспериментов по сорбции.

№	Эксперимент	Исходная смесь реагентов	Изменение массы образца, г	Изменение массы образца, %
1	Сорбция на свежем образце 4,5 часа при 450°С	1,6-1,8% SO ₂ , остальное He	+0,028	+16,5
2	Выдержка свежего образца 3 часа при 450°С	100% He	-0,043	-22
3	Сорбция на выдержанном образце 2,5 часа при 450°С	1,6-1,8% SO ₂ , остальное He	-0,002	-1
4	Окисление на выдержанном образце 4 часа при 450°С	1,6-1,8% SO ₂ , 3,3-3,5% O ₂ , остальное He	+0,031	+20,7

Расчетные данные о росте массы диоксида серы, сорбированной на выдержанном Pt/Zr-СВК за общее время тестирования, показывают, что его сорбционная емкость должна быть около 0,056 г SO₂/г СВК или 5,6% масс. (рис. 2.8). Однако контрольное взвешивание показывает не прирост массы образца, а ее уменьшение (эксперимент №3 в таблице 2.3).

Таким образом, было обнаружено существенное снижение сорбционной емкости выдержанного при повышенной температуре образца Pt/Zr-СВК в сравнении со свежим.

Проведенный после сорбции процесс окисления на предварительно термообработанном Pt/Zr-СВК показал, что этот образец активно и стабильно окисляет диоксид серы на протяжении всего эксперимента, причем степень превращения SO₂ на нем со временем даже несколько возрастает (рис. 2.9).

В свою очередь конверсия SO₂ на свежем Pt/Zr-СВК наоборот – в ходе эксперимента постоянно снижается (рис. 2.9). В итоге показатель выдержанного образца достигает практически полуторакратного превышения соответствующего значения на свежем Pt/Zr-СВК (12% против 8%).

При этом наблюдаемое в процессе окисления диоксида серы на термообработанном Pt/Zr-СВК соотношение количества прореагировавших молей SO₂/O₂ примерно равно 1,2 (рис. 2.10), что заметно ниже стехиометрического, соответствующего протеканию одной реакции $SO_2 + \frac{1}{2}$

$O_2 \rightarrow SO_3$ и равного 2. Иными словами, расход кислорода в ходе этого эксперимента существенно выше стехиометрического.

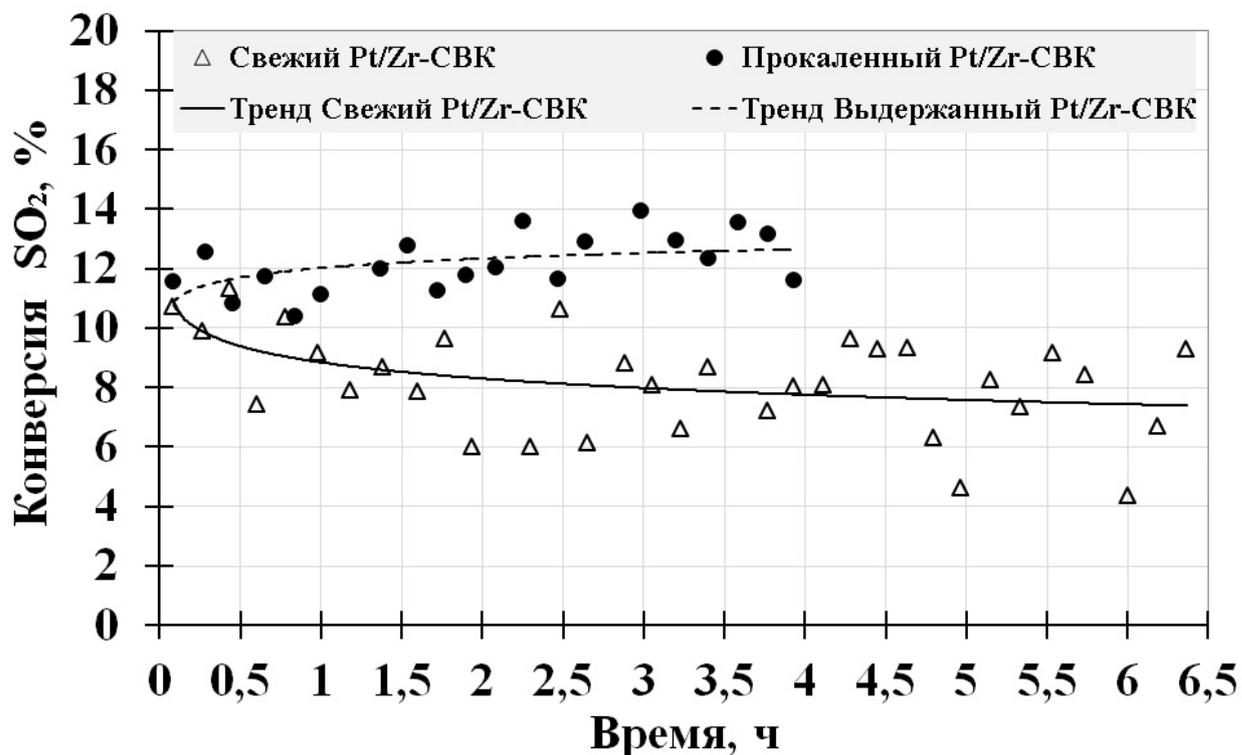


Рис. 2.9. Изменение конверсии SO_2 от времени при температуре $450^\circ C$ в процессе окисления на свежем и выдержанном образцах Pt/Zr-СВК.

По окончании тестирования образец испытанного Pt/Zr-СВК был извлечен и взвешен. Оказалось, что его масса после 4-х часов процесса окисления диоксида серы возросла более чем на 20% по сравнению с началом эксперимента №4 (таблица 2.3). Из этого следует, что одновременно с реакцией окисления проходил и процесс сорбции.

Таким образом, проведенные тесты подтверждают возможность Pt/Zr-СВК сорбировать диоксид серы, причем обязательным условием для этого является присутствие кислорода либо в структуре стеклоткани (эксперимент №1 в таблице 2.3), либо в газовой смеси (эксперимент №4 в таблице 2.3).

Принимая во внимание низкое значение удельной поверхности стеклоткани, можно предположить, что поглощение происходит не только поверхностным слоем стекловолокна, а всем его объемом. Причем, учитывая повышенный по сравнению со стехиометрией реакции окисления диоксида

серы в триоксид расход кислорода (рис. 2.10), можно заключить, что абсорбция имеет химическую природу и протекает с образованием сульфатов в объеме стекломатрицы.

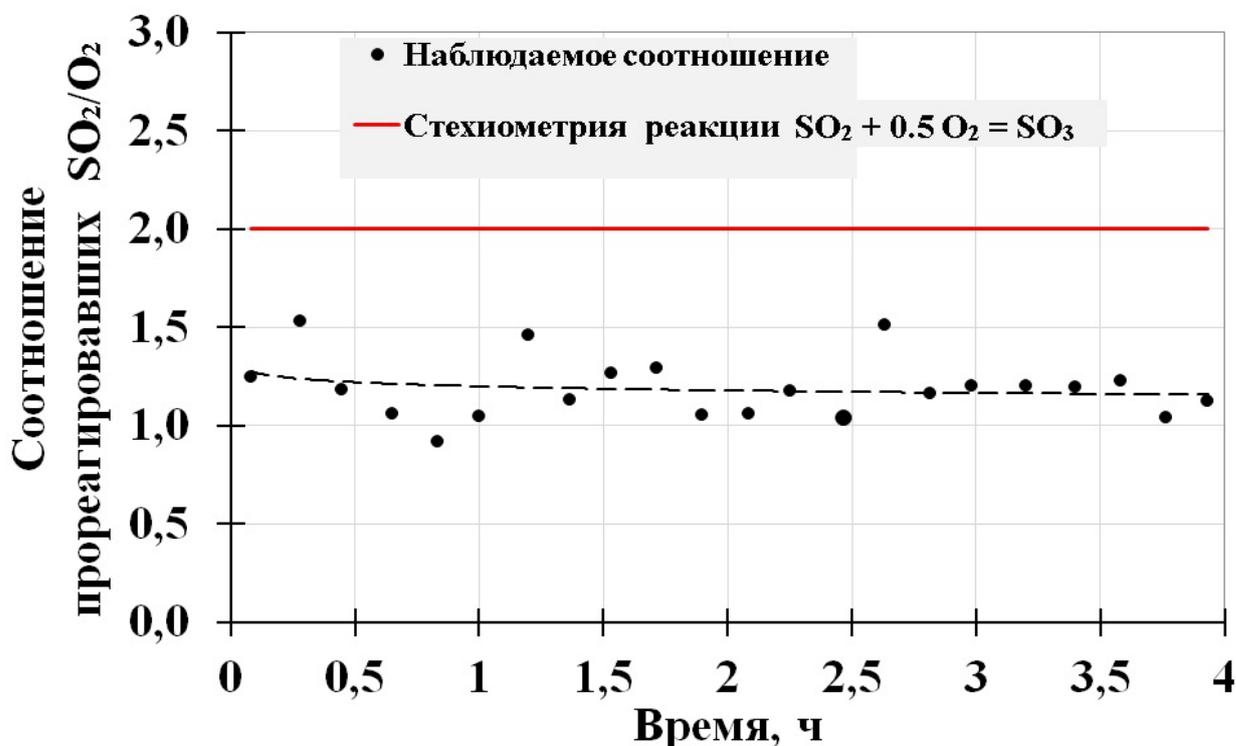


Рис. 2.10. Изменение соотношения прореагировавших SO_2 к O_2 от времени при температуре $450^\circ C$ в процессе окисления на выдержанном Pt/Zr-СВК.

В целом, можно сделать вывод о том, что окисление диоксида серы на Pt/Zr-СВК, наиболее вероятно, протекает через взаимодействие SO_2 с кислородом, хемосорбированным в объеме стекловолокна.

2.5 Определение температурного диапазона работы Pt/Zr-СВК в процессе окисления SO_2 в SO_3 .

Влияние высоких температур на свойства платинового стекловолоконистого катализатора моделировалось путем предварительной высокотемпературной прокалики образца 0,02% Pt на Zr-Si стеклоткани (таблица 2.4) с вариацией температуры прокалики (от $600^\circ C$ до $800^\circ C$ с шагом в $50^\circ C$), длительности прокалики (6 и 24 часа) и состава газовой среды

(воздух, SO₂+воздух) с последующим экспериментальным исследованием их каталитических свойств, а также изучением состояния платины в прокаленных образцах СВК методом УФ-Вид спектроскопии.

Таблица 2.4. Параметры прокалики образцов Pt/Zr-СВК.

Варьируемый параметр	Диапазон изменения
Температура прокалики	600°С – 800°С с шагом 50°С
Среда прокалики	воздух, SO ₂ + воздух
Время прокалики	6 часов, 24 часа

Было обнаружено, что изменение времени и среды прокалики практически не влияют на каталитическую активность платино-циркониевой стеклоткани. Существенно более значимой оказалась температура прокалики (рис. 2.11).

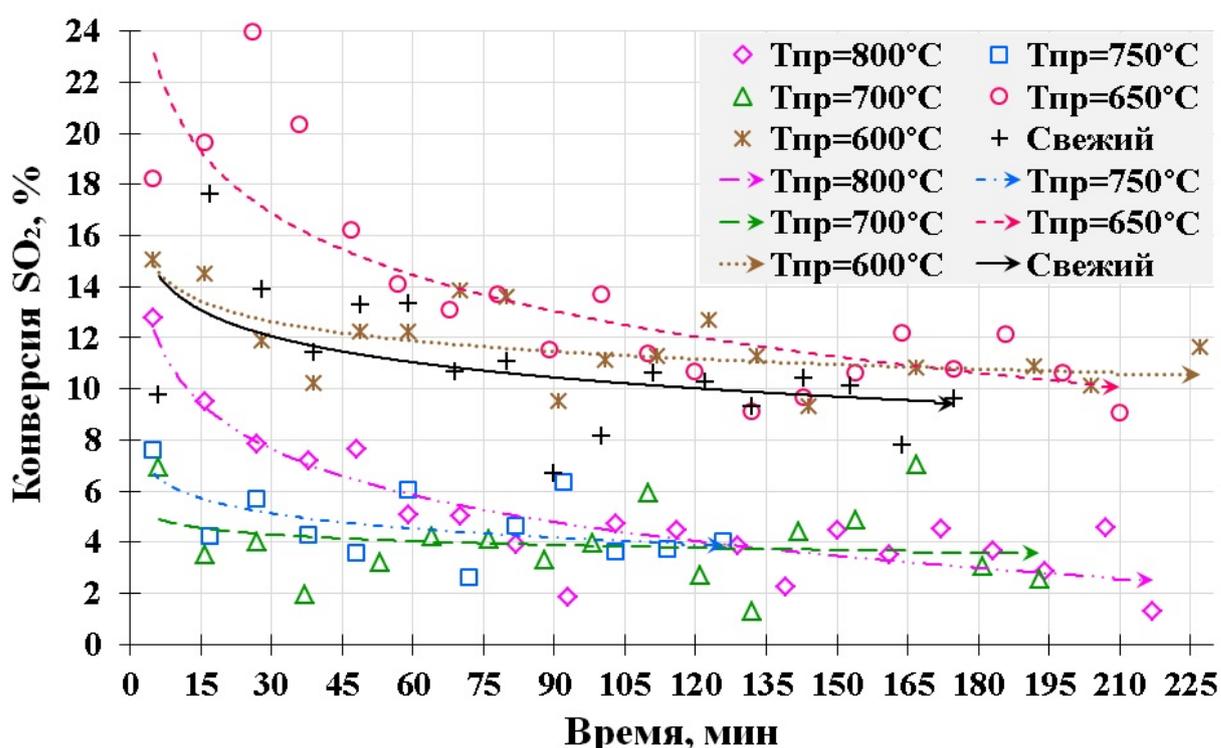


Рис. 2.11. Зависимость изменения конверсии SO₂ от времени при температуре эксперимента 500°С на свежем образце Pt/Zr-СВК и образцах, прокаленных при температурах 800°С, 750°С, 700°С, 650°С и 600°С соответственно: маркеры – экспериментальные данные, сплошные линии со стрелками – тренды.

Прокаленные при высоких температурах образцы показали крайне низкую (700°C, 750°C) и нулевую (800°C) степень превращения SO₂, тогда как активность на образцах прокаленных при 650°C и 600°C оказалась даже несколько выше активности свежего Pt/Zr-СВК (рис. 2.12).

Это указывает на то, что верхняя температурная граница эффективной работы платинового СВК в процессе окисления диоксида серы в триоксид находится в районе 650°C, что практически совпадает с температурным пределом лучших высокотемпературных ванадиевых гранулированных катализаторов (таблица 1.5).

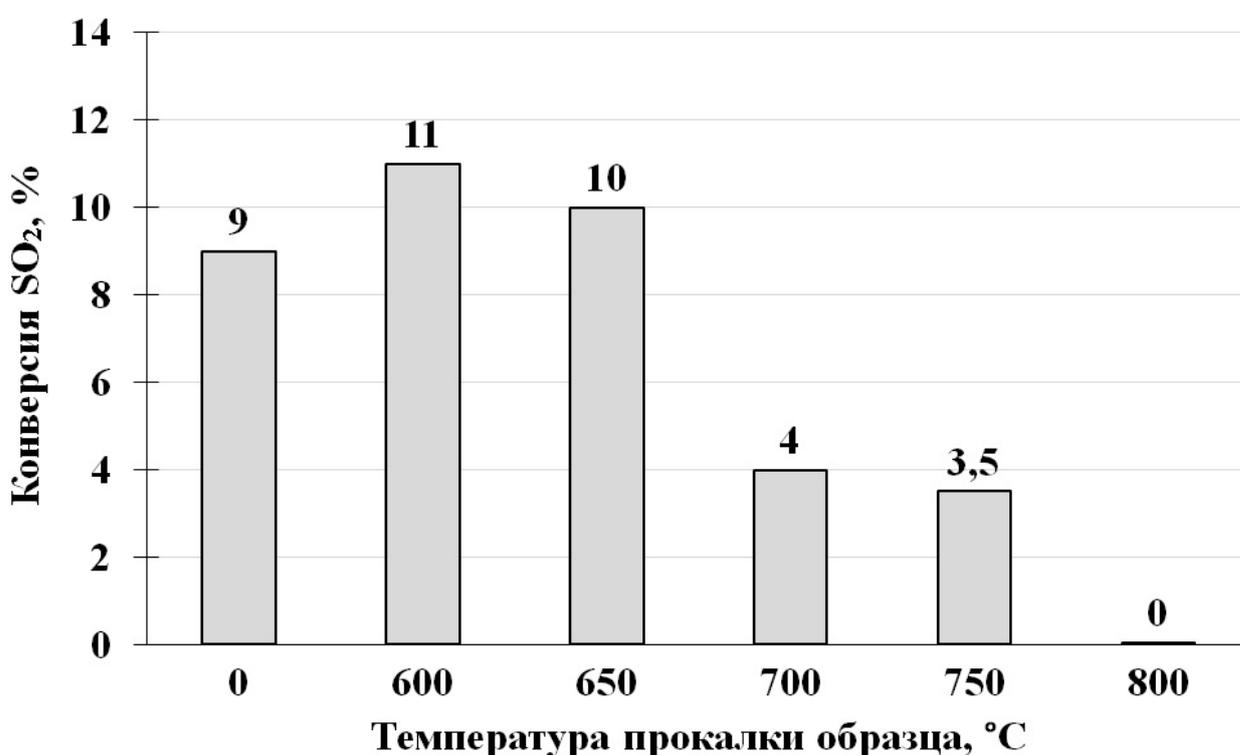


Рис. 2.12. Влияние температуры прокалки на активность Pt/Zr-СВК в реакции окисления SO₂ в SO₃ при 500°C.

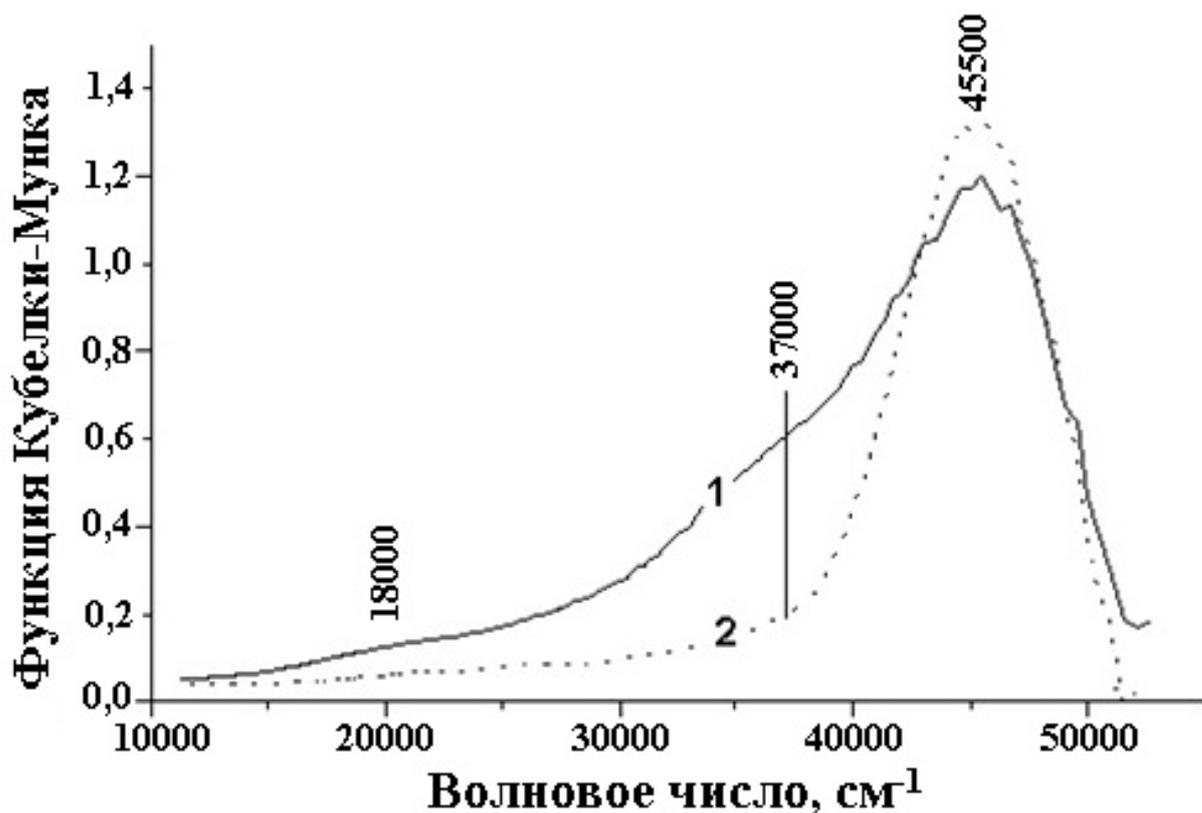


Рис. 2.13. УФ-Вид спектры диффузионного отражения свежего (1) и прокаленного при 800°C (2) образцов Pt/Zr-СВК соответственно.

Выполненный анализ УФ-Вид спектров исследуемых образцов показал, что прокаливание Pt/Zr-СВК при температуре 800°C приводит к практически полному исчезновению полосы 3700 см⁻¹, принадлежащей заряженным кластерам платины, и повышению интенсивности полосы 4550 см⁻¹, соответствующей частицам металлической платины (рис. 2.13). Вероятно, в процессе прокаливания мелкодисперсные кластеры платины спекаются в крупные металлические частицы, что в дальнейшем приводит к полной дезактивации катализатора.

Таким образом, эти данные являются убедительным подтверждением ранее сформулированного вывода исключительной роли заряженных наноразмерных кластеров платины в проявлении каталитической активности Pt/Zr-СВК.

2.6 Сравнение Pt/Zr-СВК с гранулированным ванадиевым ИК-1-6.

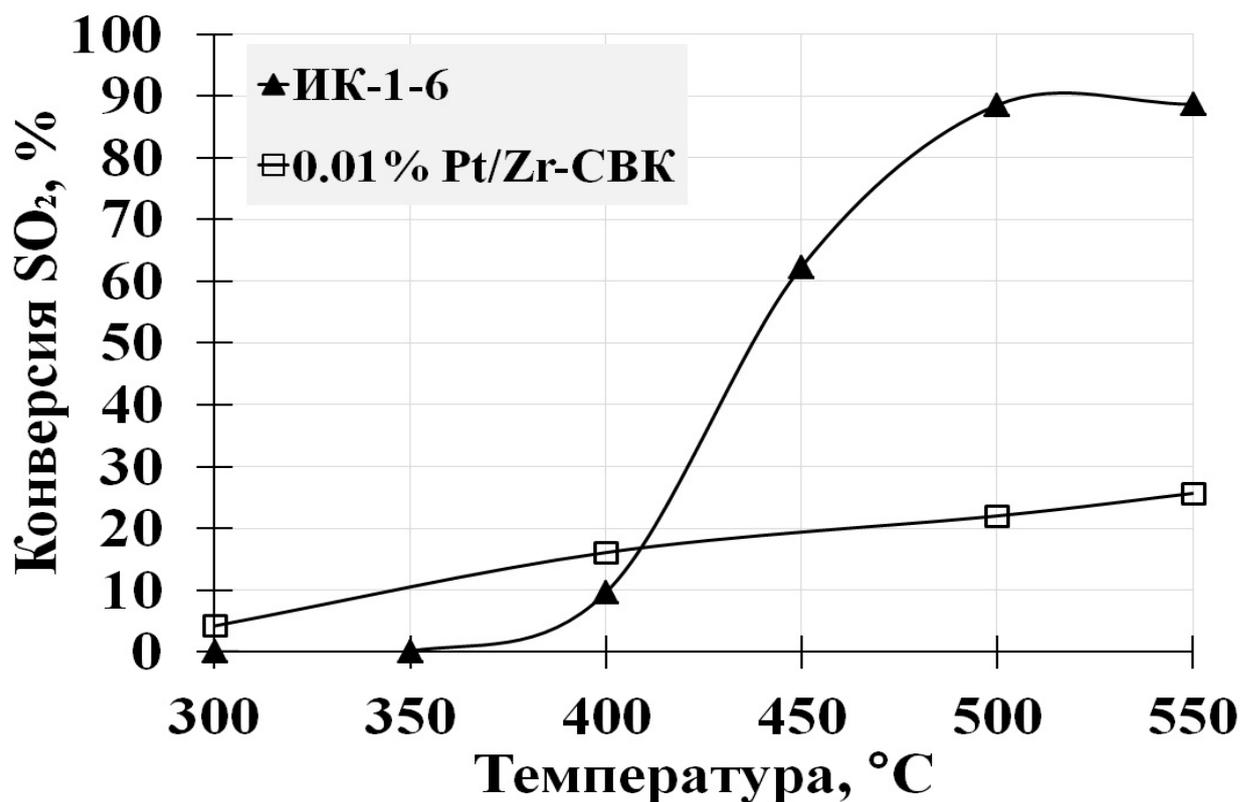


Рис. 2.14. Зависимость конверсии диоксида серы от температуры эксперимента на катализаторах: 0,01% Pt/СВК – образец на Zr-Si стеклосителе с массовым содержанием платины 0,01%; ИК-1-6 – традиционный гранулированный ванадийсодержащий катализатор.

Для сравнения активностей Pt/Zr-СВК и гранулированного ванадиевого катализатора была проведена серия опытов на традиционном промышленном катализаторе ИК-1-6 (при постоянной массе образца катализатора в экспериментах), результаты которой представлены на рис. 2.14.

Полученные данные показывают, что при температурах до 400°C Pt/Zr-СВК проявляет большую активность, тогда как в области высоких температур наоборот – ИК-1-6 намного эффективнее. Этот фактор весьма важен, поскольку низкотемпературная активность Pt/Zr-СВК позволяет понизить стартовую температуру процесса окисления SO₂. В адиабатических слоях катализатора это приведет к снижению максимальной температуры в процессе, что важно для повышения равновесной степени превращения SO₂.

2.7 Кинетика окисления SO_2 на Pt/Zr-СВК.

Для описания кинетики реакции окисления диоксида серы на стекловолокнистом платиновом катализаторе использовались экспериментальные данные, полученные в настоящем исследовании. Обработка экспериментальных данных проводилась на основании предположения реализации режима идеально вытеснения в реакторе.

Было обнаружено, что для описания скорости реакции можно использовать уравнение 1-го порядка относительно концентраций SO_2 и O_2 , учитывающее также обратимость реакции:

$$W = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) C_{SO_2} C_{O_2} \left(1 - \frac{C_{SO_3}}{C_{SO_2} C_{O_2}^{0.5} K_p(T)}\right) \quad (2)$$

где k_0 – кинетическая предэкспонента (норм. мл SO_2 на г катализатора в с), E – энергия активации (кДж/моль), R – универсальная газовая постоянная (кДж/моль/К), T – температура (К), C_i – концентрации реагирующих веществ (мольные доли), K_p – константа равновесия.

Подбор оптимальных значений параметров показал, что наилучшее описание экспериментальных результатов достигается при следующих значениях: $k_0 = 4,53 \times 10^2$ л·моль⁻¹·с⁻¹, $E = 51,6$ кДж·моль⁻¹. В этом случае предложенное кинетическое уравнение обеспечивает хорошее совпадение между экспериментальными и расчетными данными в широком диапазоне концентраций кислорода и диоксида серы в реакционной смеси (рис. 2.15).

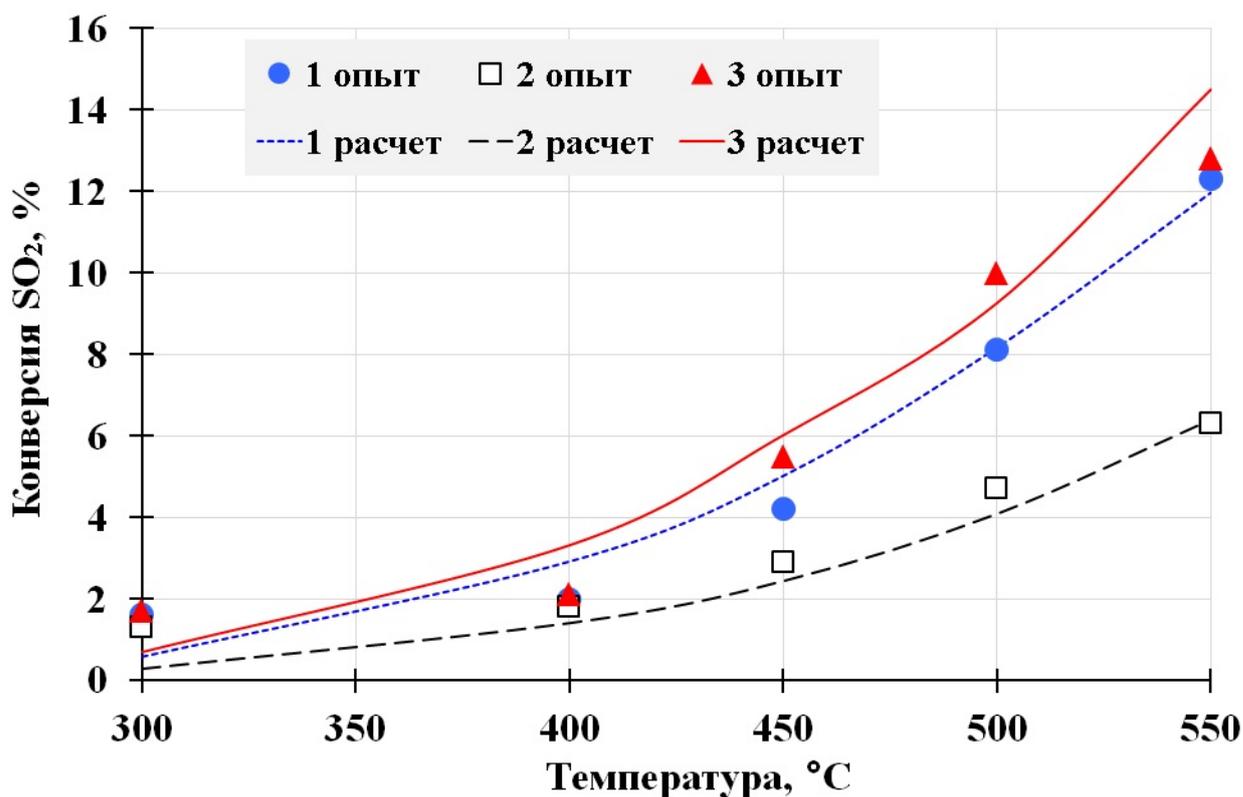


Рис. 2.15. Зависимость конверсии диоксида серы от температуры для исходных смесей различного состава: 1 – 1,6 % (об.) SO₂ и 3,4% O₂, 2 – 3,4 % SO₂ и 1,7% O₂, 3 – 1,0% SO₂ и 4,0%O₂. Точки соответствуют экспериментальным данным, линии – расчетам по уравнению (2).

2.8 Окисление CO на Pt/Zr-СВК в присутствии SO₂.

В связи с актуальностью разработки катализатора эффективного окисления монооксида углерода в диоксид при относительно низких температурах, способного устойчиво работать в среде SO₂, были проведены соответствующие испытания на платиновом СВК.

Эксперименты проводились на смеси, моделирующей состав металлургических отходящих газов (1% (об.) CO, 3% SO₂, 8% O₂, остальное – гелий). Для моделирования долгосрочного влияния SO₂ в экспериментах

использовался катализатор, предварительно выдержанный (более 1000 часов) в реальных газах промышленного процесса окисления диоксида серы³.

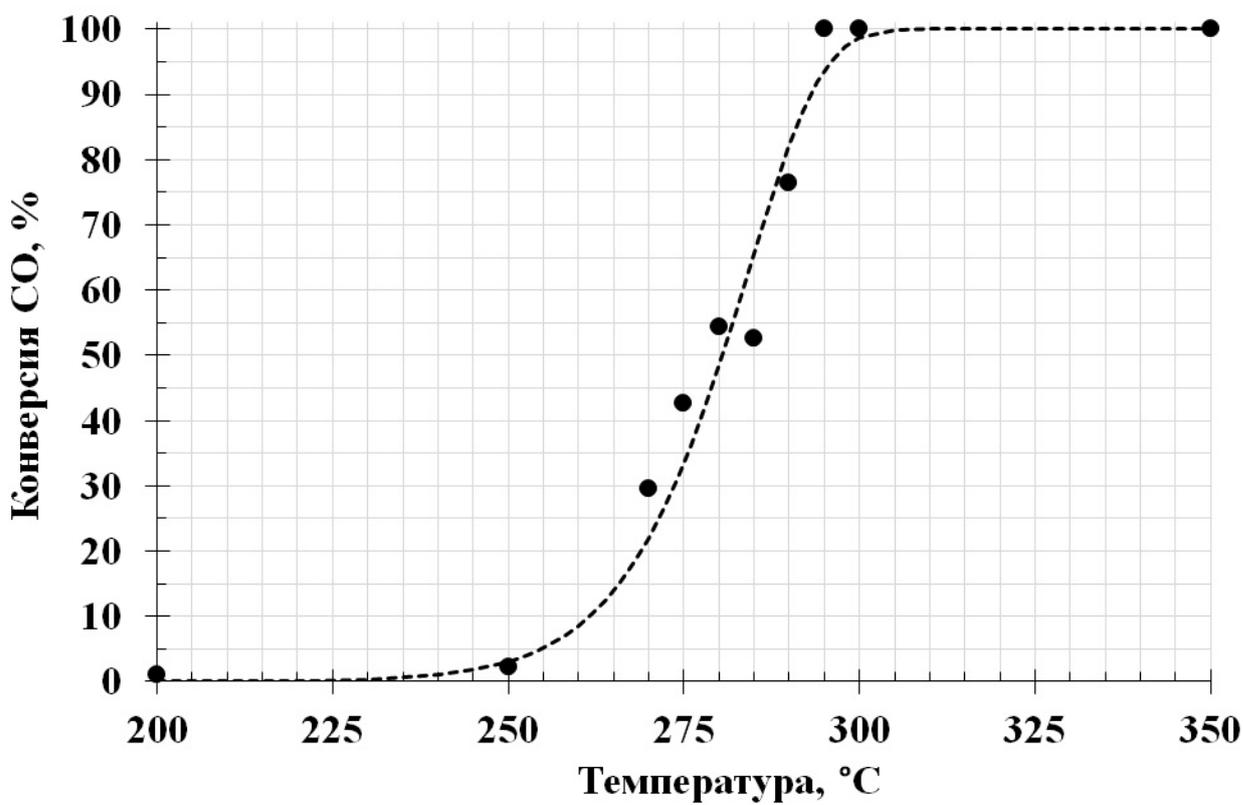


Рис. 2.16. Зависимость конверсии СО от температуры на 0,02%Pt/Zr-Si СВК. Точки – эксперимент, линия – расчет для реактора идеального вытеснения по кинетическому уравнению (3).

В результате выполненных экспериментов установлено, что в реакции окисления СО в СО₂ при наличии в смеси SO₂ катализатор на Zr-Si стеклоносителе с низким содержанием платины обеспечивает полную конверсию СО при температурах менее 300°С (рис. 2.16). При этом он не дезактивируется в присутствии значительных концентраций SO₂ и демонстрирует высокую стабильность работы.

Обработка экспериментальных результатов с использованием предположения о режиме идеального вытеснения в лабораторном реакторе показала, что скорость окисления СО в избытке кислорода в этих условиях

³ Более подробно условия ресурсных испытаний катализатора в промышленных газах описаны в Главе 4.

может быть с хорошей точностью (см. рис. 2.16) описана кинетическим уравнением первого порядка по CO:

$$W_{CO} = k_0 \cdot \exp(-E/(RT)) \cdot C_{CO} \quad (3)$$

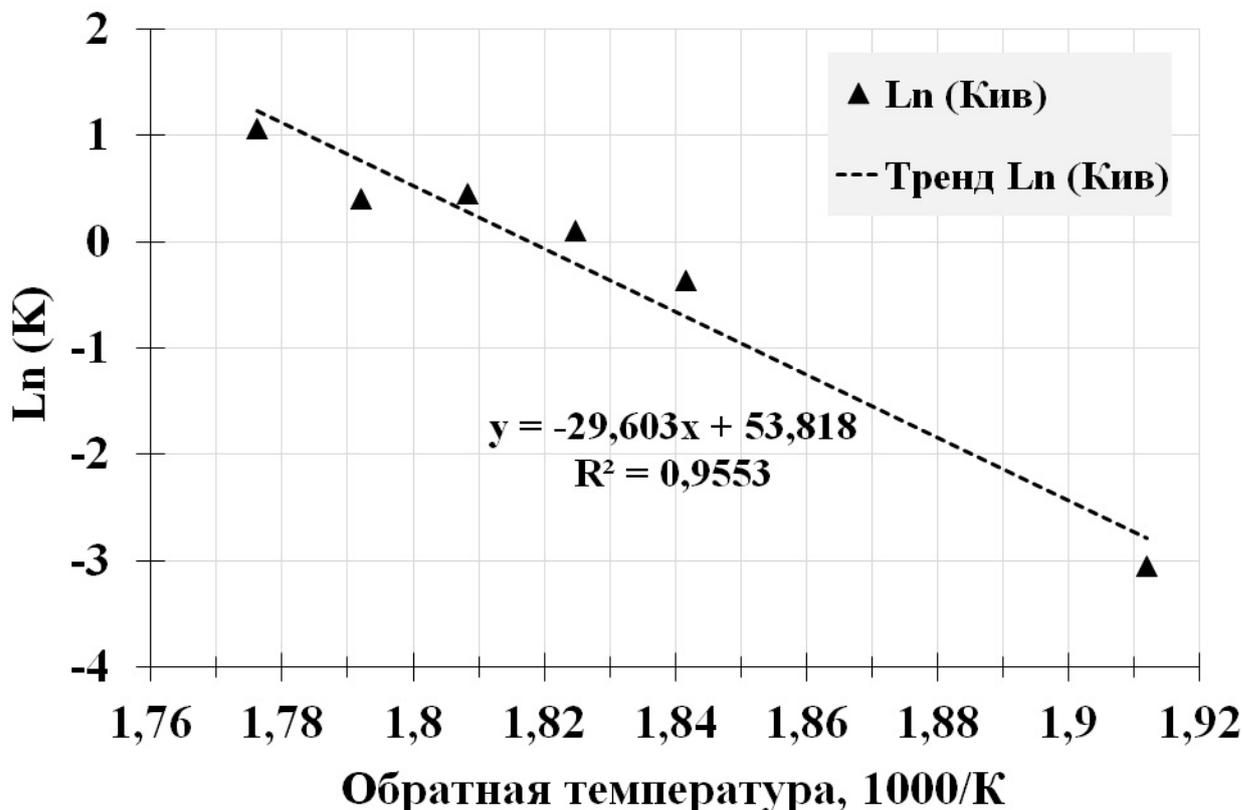


Рис. 2.17. Зависимость логарифма константы скорости реакции окисления CO в CO₂ от обратной температуры на 0,02%Pt/Zr-СВК: маркеры – расчетные данные в экспериментальных точках, линия – линейная аппроксимация.

Наилучшее количественное описание экспериментальных данных достигается при следующих расчетных значениях кинетических параметров: энергия активации $E=246,1$ кДж·моль⁻¹, предэкспоненциальный множитель $k_0 = 2,36 \times 10^{23}$ с⁻¹ (рис.2.17).

На основе опытных данных было показано, что кислород в этой реакции расходуется не равномерно, а соотношение расходов кислорода к углекислому газу не соответствует стехиометрии реакции окисления CO в CO₂ (рис. 2.18). Характер полученных экспериментальных зависимостей

указывает на то, что платиновый стекловолоконный катализатор способен сорбировать некоторое количество кислорода с его последующим участием в реакции окисления CO в CO₂.

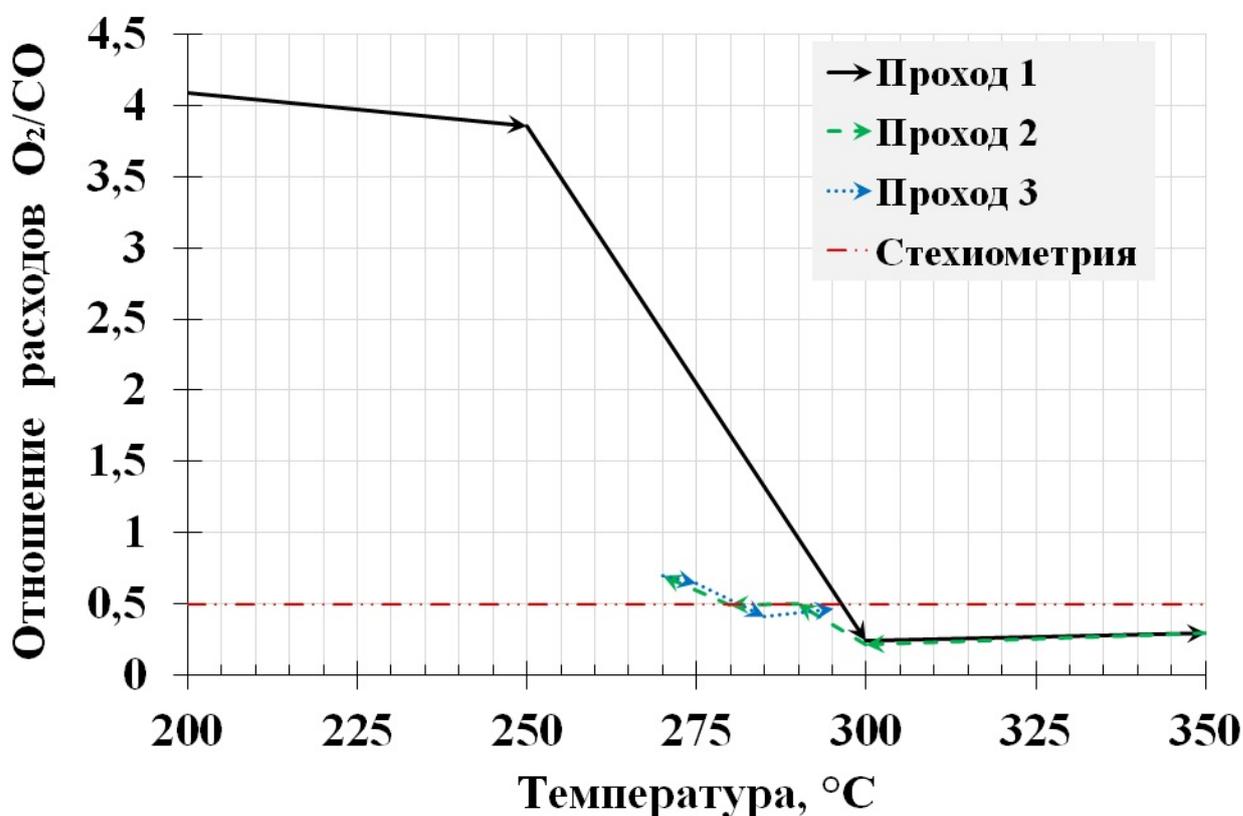


Рис. 2.18. Зависимость изменения соотношения расхода потоков кислорода к монооксиду углерода от температуры реактора во временной последовательности экспериментальных «проходов» и в сравнении со стехиометрией реакции.

Это совпадает с опытными данными, полученными ранее для реакции окисления диоксида серы, и, таким образом, позволяет сделать вывод о том, что и реакция окисления CO также протекает через взаимодействие CO с кислородом, хемосорбированным в объеме стекломатрицы СВК.

2.9 Результаты лабораторных испытаний отработанных образцов Pt/Zr-СВК и ИК-1-6 после ресурсных испытаний.

На ФГУП «Бийский олеумный завод» в созданной пилотной установке нами были проведены ресурсные испытания платинового стекловолоконного

и ванадиевого гранулированного катализаторов: образцы окисляли SO_2 в SO_3 более 1000 часов в промышленных условиях на реальных газах производства серной кислоты (см. подробно в главе 4).

Для окончательного вывода об изменении активности катализаторов в результате проведенных ресурсных испытаний было выполнено дополнительное лабораторное исследование образцов Pt/Zr-СВК и ИК-1-6, извлеченных из пилотного реактора по завершении тестирования, для их сопоставления с активностью свежих катализаторов.

Было обнаружено, что активность Pt/Zr-СВК после пилотного тестирования не только не снизилась, а даже несколько превышает активность исходного образца (рис. 2.19).

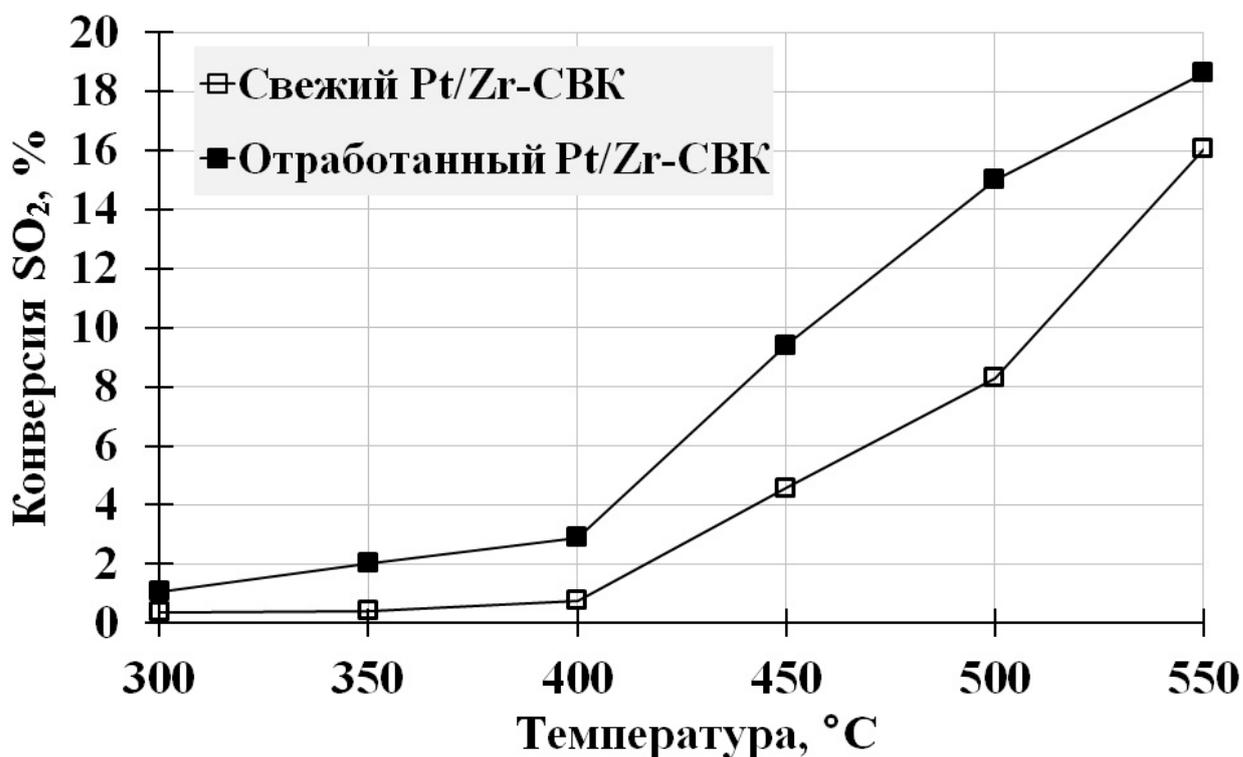


Рис. 2.19. Сравнительная активность свежего платинового стекловолкнистого катализатора и образца этого же катализатора после пилотных испытаний.

Предположение о том, что такой рост активности катализатора в ходе испытаний связан с увеличением доли высокоактивной платины, находящейся в заряженном кластерном состоянии, было подтверждено

данными УФ-Вид спектроскопии.

Сравнение спектров свежего и отработанного Pt/СВК (кривые 1 и 2 на рис. 2.20 соответственно) показывает, что после ресурсных испытаний относительная доля металлических частиц платины на поверхности волокон (полоса поглощения 45500 см^{-1}) существенно снижается, а доля заряженных кластеров платины (полосы поглощения 37000 см^{-1} и 39500 см^{-1}) возрастает. Это может быть вызвано тем, что в ходе окисления на поверхности частиц металла образуются фрагменты сульфата платины, содержащие ионы Pt^{+2} , которые по механизму ионного обмена внедряются в объем волокна и, группируясь, образуют кластеры.

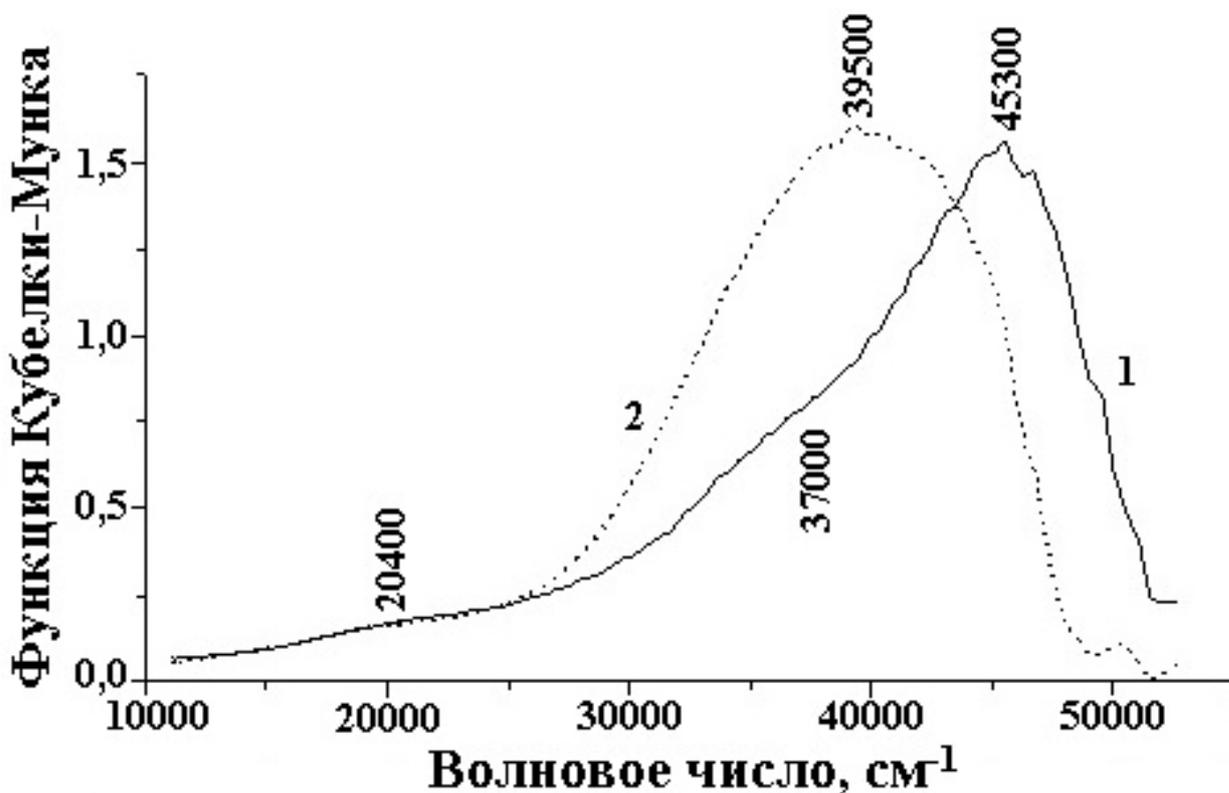


Рис. 2.20. УФ-Вид спектры диффузионного отражения платинового стекловолокнистого катализатора до (1) и после (2) пилотных испытаний.

На рис. 2.21 показана сравнительная активность образцов ванадиевого катализатора: свежего, отработанного из центра картриджа, сохранившего исходный желтый цвет, и образца с края картриджа, подвергшийся сильной

деактивации и ставший сине-зеленым. Видно, что снижение активности наблюдается для обоих образцов отработанного ИК-1-6, причем для образца, отобранного с края картриджа, это снижение носит критический характер.

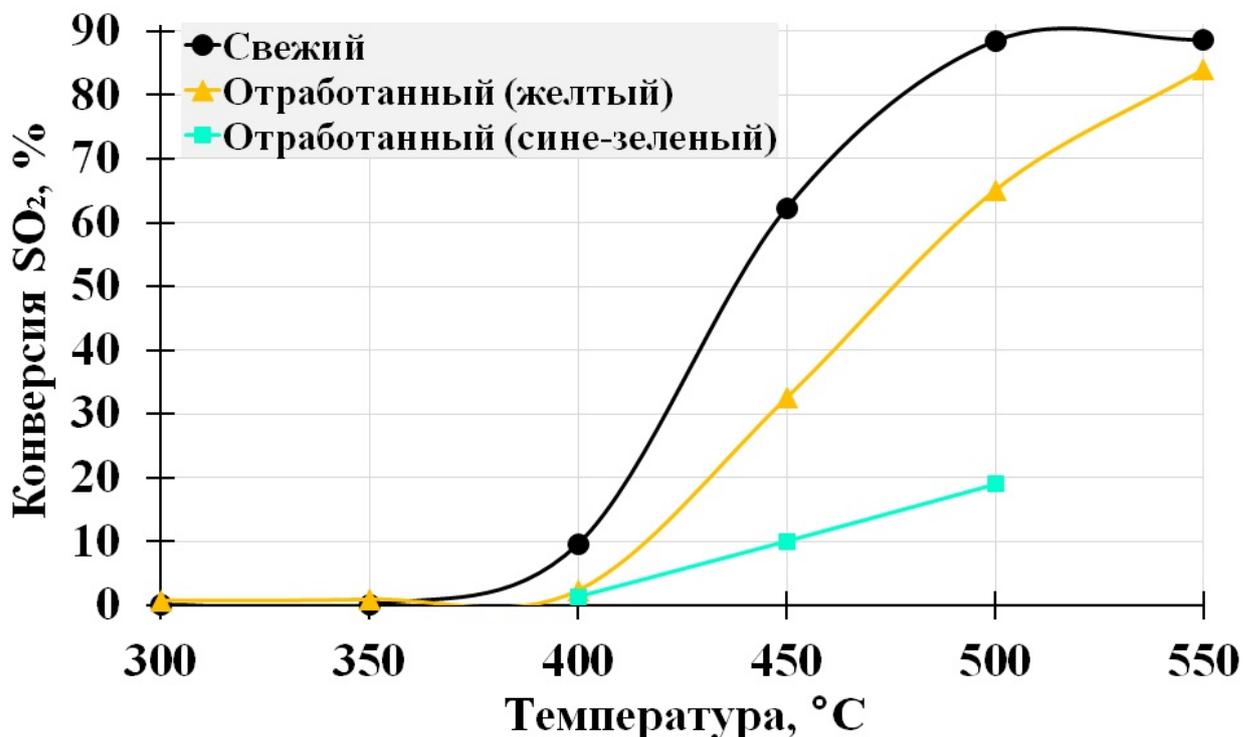


Рис. 2.21. Сравнительная активность свежего и отработанных после пилотных испытаний образцов ванадиевого катализатора.

2.10 Выводы по лабораторным испытаниям СВК.

В процессе окисления диоксида серы Pt/Zr-СВК проявляет активность в широком диапазоне температур, причем его активность в низкотемпературной области (до 400°C) превышает активность традиционных ванадиевых катализаторов, а верхняя температурная граница эффективной работы составляет не менее 650°C, что соответствует показателям лучших термостойких ванадиевых катализаторов.

Максимальной активностью обладают стекловолоконистые катализаторы с низким содержанием Pt (0,01-0,03% масс.), в которых платина находится преимущественно в форме заряженных наноразмерных кластеров.

В процессе окисления СО в СО₂ при наличии в смеси значительных

концентраций SO_2 Pt/Zr-СВК обеспечивает полную конверсию оксида углерода при температурах ниже 300°C , при этом он демонстрирует весьма высокую стойкость к дезактивации.

Анализ динамики реакций окисления показал, что окисление как SO_2 , так и CO наиболее вероятно протекает через их взаимодействие с кислородом, хемосорбированным в объеме стекломатрицы. Основным интермедиатом окисления SO_2 в объеме стекловолокон при этом являются сульфаты (которые затем могут разлагаться с выделением продуктового SO_3), что обуславливает значительную динамическую абсорбционную емкость Pt/Zr-СВК (до 20 % масс.) по диоксиду серы в присутствии кислорода.

Ресурсное тестирование показало, что платиновый стекловолоконистый катализатор стабильно работает в условиях приближенных к промышленным и хорошо сохраняет свою активность во времени: после более чем 1000 часов пилотных испытаний на реальных сернокислотных газах каких-либо следов дезактивации Pt/Zr-СВК обнаружено не было.

Результаты исследований по данному разделу опубликованы в работах [98-107].

3. АНАЛИЗ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ Pt/Zr-СВК В ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРОЦЕССАХ ОКИСЛЕНИЯ SO₂ В SO₃.

3.1 Процессы окисления диоксида серы с использованием Pt/Zr-СВК на существующих сернокислотных установках.

Возможность использования Pt/Zr-СВК в существующих реакторах традиционных сернокислотных производств анализировалась на примере процесса окисления диоксида серы в традиционном адиабатическом реакторе с четырьмя слоями катализатора и промежуточным охлаждением газового потока между ними. Этот анализ строился на основе термодинамических оценок для адиабатических слоев катализатора в предположении о загрузках катализаторов, достаточных для достижения равновесия на каждом слое⁴.

На рис. 3.1 в координатах «степень превращения SO₂ – температура» показана X-T диаграмма рассматриваемого процесса.

В традиционном варианте (на основе ванадиевого катализатора) газ подается в первый слой при температуре порядка 420°C (несколько выше температуры зажигания катализатора), где происходит повышение температуры газа за счет тепла реакции в адиабатических условиях (участок А-В сплошной линии на рис. 3.1). После этого газ охлаждается в теплообменнике до определенной температуры, но не ниже 420°C (участок В-С сплошной линии на рис. 3.1). Далее газ последовательно поступает в очередные слои контактной массы, где процесс окисления также протекает в адиабатических условиях (наклонные участки сплошной линии на рис. 3.1) с промежуточным охлаждением между ними (участки сплошной линии, параллельные оси абсцисс, на рис. 3.1). При этом в реакторе достигается общая конверсия диоксида серы 98,9%.

⁴ Термодинамические расчеты проводились с помощью программного комплекса “Aspen Plus”

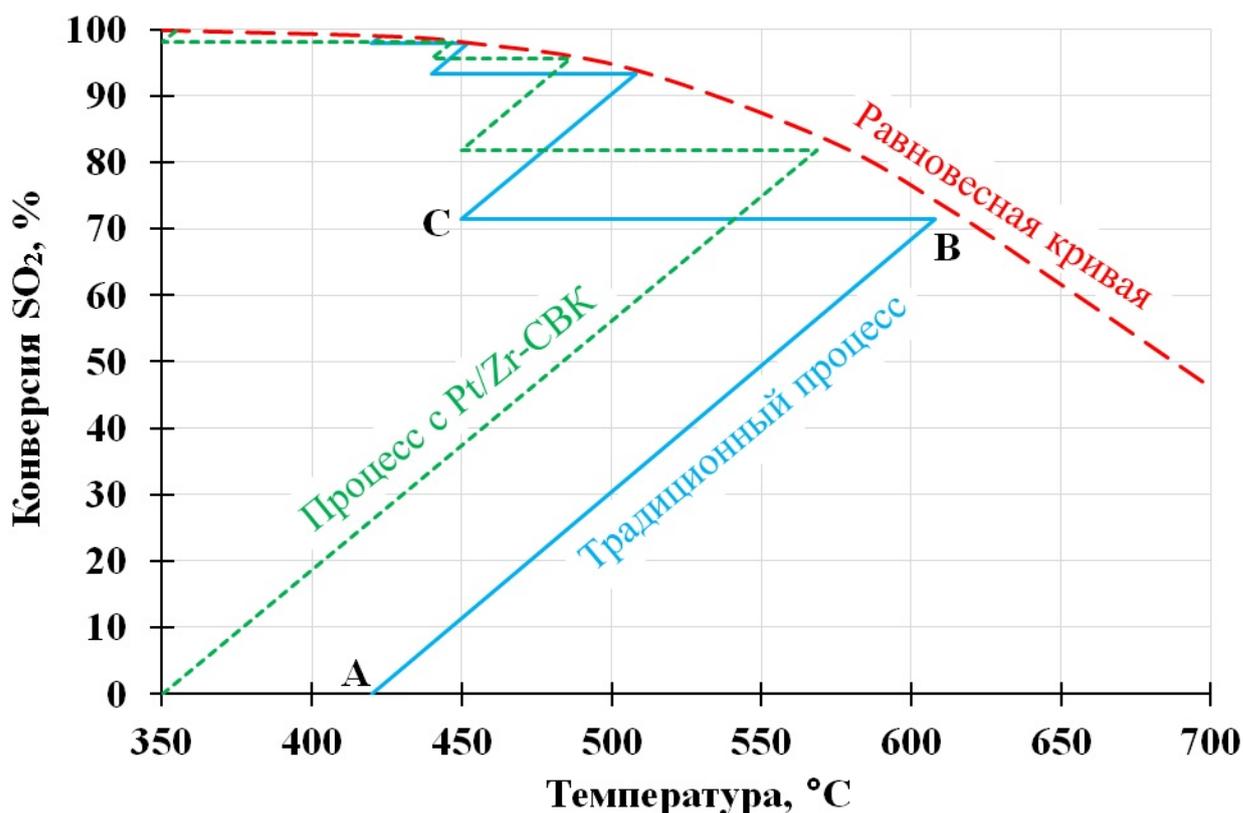


Рис. 3.1. X-T диаграмма процесса окисления диоксида серы в четырехслойном адиабатическом реакторе (состав исходной смеси – 9% об. SO₂, 14% O₂). Рабочие линии процесса: сплошная – на основе ванадиевого катализатора, пунктирная – на основе Pt/Zr-СВК.

Применение Pt/Zr-СВК позволяет понизить температуру газа на входе в первый и последний слои катализатора до 350°C, тем самым снижая выходные температуры и улучшая условия равновесия (зеленая пунктирная линия на рис. 3.1). В этом варианте конверсия возрастает до 99,84%, что соответствует снижению выбросов диоксида серы с отходящими газами более чем в 6 раз.

На рис. 3.2 показаны зависимости максимальной температуры катализатора в первом слое адиабатического серноокислотного реактора от концентрации SO₂ для различных значений температуры газа на входе в реактор. Высокотемпературный гранулированный ванадиевый катализатор устойчиво работает при входной температуре ≈420°C, при этом максимальная температура в слое достигает предела его термостойкости

($\approx 650^{\circ}\text{C}$) при исходной концентрации диоксида серы около 13,3% об. Применение низкотемпературного ванадиевого катализатора позволяет снизить входную температуру газа до $\approx 380^{\circ}\text{C}$, однако, в этом случае максимальная рабочая концентрация SO_2 оказывается даже ниже ($\approx 12\%$) из-за заметно меньшего предела термостойкости этого катализатора ($\approx 620^{\circ}\text{C}$). Следует подчеркнуть, что речь идет о специальных дорогостоящих марках ванадиевых катализаторов, в то время как широко применяющиеся недорогие марки характеризуются худшими параметрами (минимальная температура на входе не ниже $410\text{-}420^{\circ}\text{C}$ при пределе термостойкости не выше 620°C), так что реально в отечественной промышленности сернокислотные реакторы работают при концентрациях SO_2 не более 9-10% об.

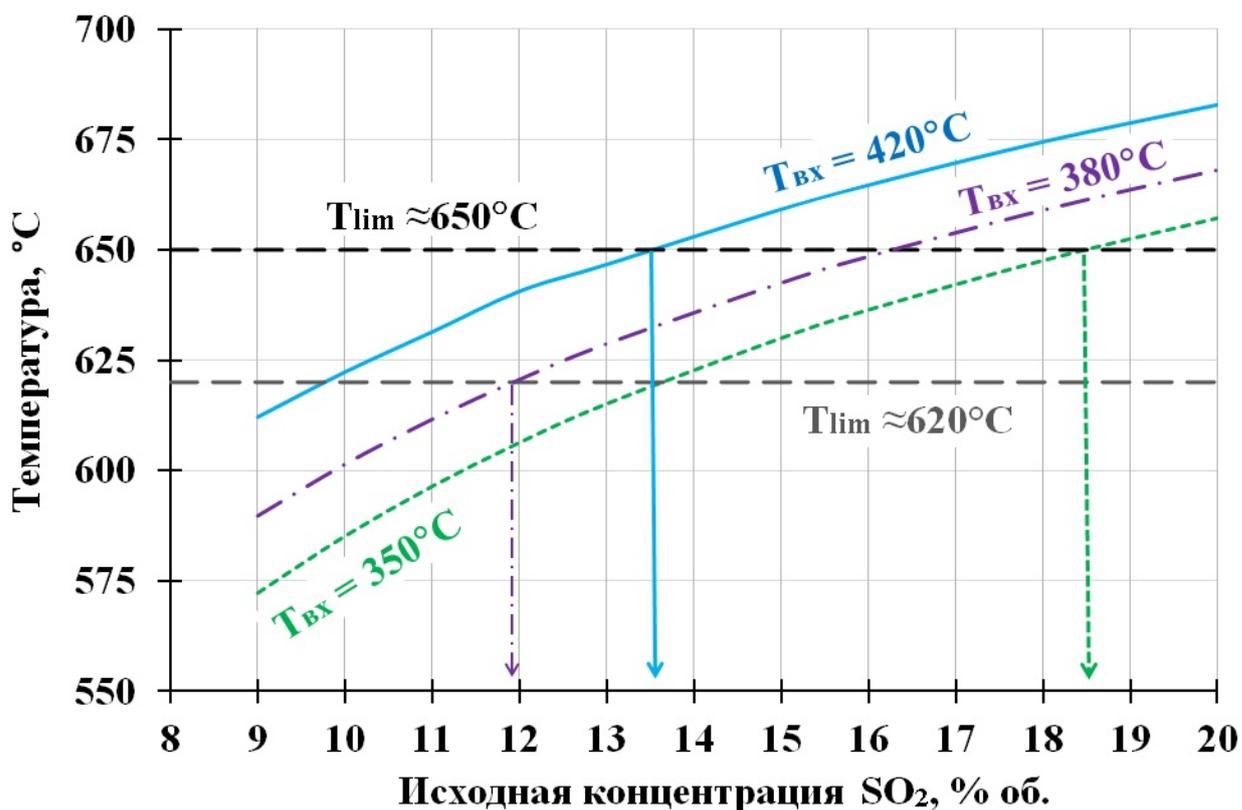


Рис. 3.2. *Равновесная адиабатическая температура на выходе из слоя катализатора в зависимости от концентрации диоксида серы и температуры газа на входе в слой.*

Из рис. 3.2 следует, что Pt/Zr-СВК, способные работать при входной температуре $\approx 350^{\circ}\text{C}$ и имеющие предел термостойкости не ниже $\approx 650^{\circ}\text{C}$, позволяют весьма существенно, по сравнению с ванадиевыми катализаторами (таблица 3.1), увеличить предельную концентрацию SO_2 (до $\approx 18,5\%$). Это открывает возможности для повышения производительности существующих сернокислотных установок в 1,5-2 раза фактически без дополнительных капитальных затрат, только за счет замены традиционного ванадиевого катализатора в первом слое реактора на Pt/Zr-СВК.

Таблица 3.1. Параметры процессов окисления SO_2 .

Гранулированный ванадиевый катализатор	Входная температура газа, $^{\circ}\text{C}$	Предел термостойкости, $^{\circ}\text{C}$	Максимальная исходная концентрация SO_2, % об.
Высокотемпературный	~ 420	~ 650	$\sim 13,5$
Низкотемпературный	~ 380	~ 620	~ 12
СВК	~ 350	~ 650	$\sim 18,5$

3.2 Реверс-процесс окисления диоксида серы с использованием Pt/Zr-СВК для очистки отходящих газов металлургических производств.

Реверс-процесс, основанный на каталитическом окислении диоксида серы в условиях периодического изменения направления движения реакционного потока, является высокоэффективной технологией утилизации SO_2 (с производством серной кислоты) из различных отходящих газов, в особенности – отходящих газов производств цветной металлургии, содержащих от 1,5-2% до 7-10% [13]. Этот процесс отличается низкой

капитальной стоимостью, высокой энергетической эффективностью, а также высокой стабильностью работы при переработке газовых смесей с переменными во времени параметрами (состав, температура и расход), что является типичной ситуацией для отходящих газов в целом [11].

Серьезной проблемой, осложняющей применение в ряде случаев реверс-процесса является возможное присутствие в отходящих газах металлургических производств заметных количеств СО (до 1-2% об.), окисление которого в реакторе может приводить к перегреву катализатора и снижению равновесной конверсии SO_2 , а также существенному снижению устойчивости работы реактора.

Для устранения негативного влияния СО была предложена модифицированная схема рассматриваемого процесса с дополнительными слоями Pt/Zr-СВК для окисления СО в реакторе (рис. 3.3).

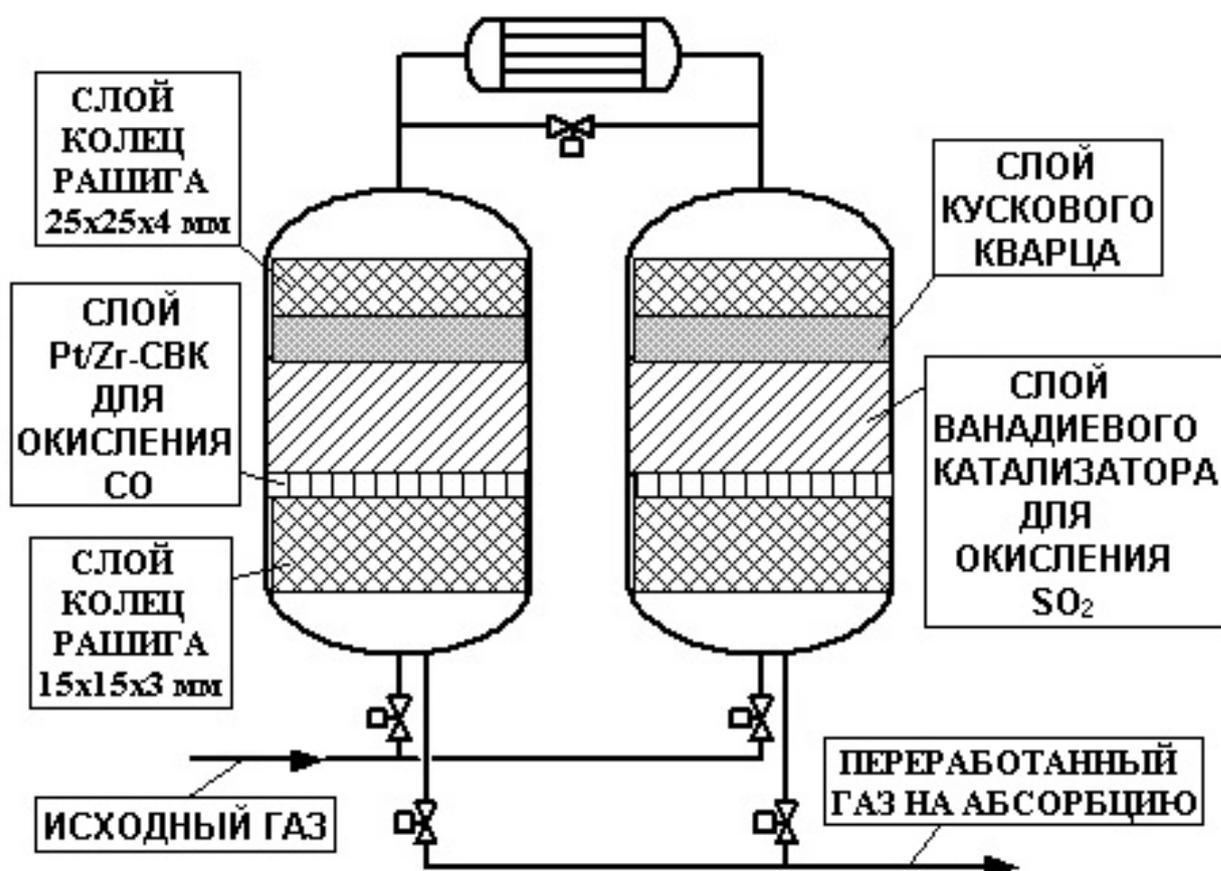


Рис. 3.3. Принципиальная схема реверс-процесса окисления диоксида серы с дополнительными слоями окисления оксида углерода.

Для моделирования процесса применялась двухфазная одномерная модель адиабатического слоя катализатора с идеальным вытеснением реагентов, учитывающая протекание реакции окисления диоксида серы, а также процессы тепло- и массообмена между реакционным газом и катализатором и процессы внутридиффузионного торможения в гранулах катализатора [13].

Для описания кинетики реакций окисления диоксида серы и СО на Pt/Zr-СВК использовались кинетические уравнения (2) и (3), полученные в настоящей работе.

Для описания скорости реакции окисления диоксида серы на ванадиевом катализаторе применялось уравнение Борескова-Иванова с кинетическими параметрами, соответствующим свойствам катализатора ИК-1-6М [10].

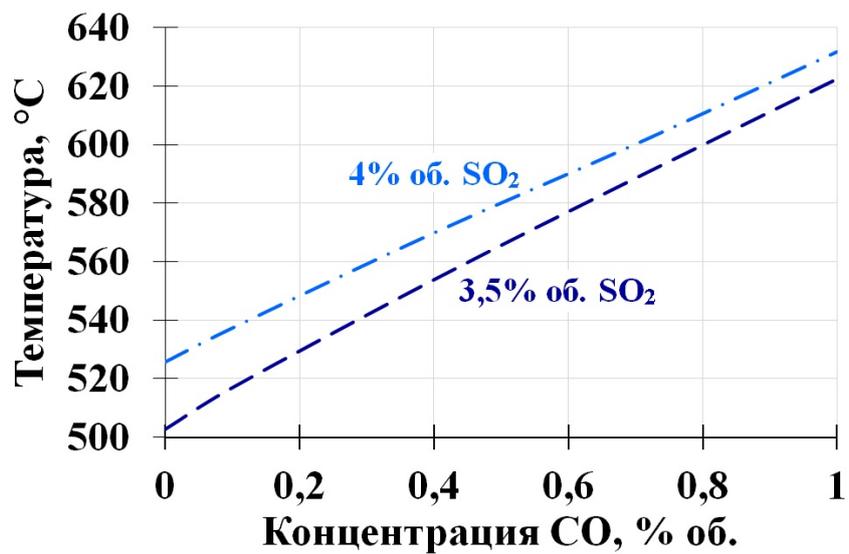
Ранее применявшаяся математическая модель была модифицирована с учетом возможного протекания реакции окисления СО на ванадиевом катализаторе. Для описания скорости этой реакции использовалось уравнение скорости для окисления СО на ванадий-оксидном катализаторе в присутствии SO₂ по литературным данным [108]:

$$W_{CO} = \frac{k_{CO}k_O C_{CO}C_{O_2}}{k_{CO}C_{CO} + k_O C_{O_2}} \quad (4)$$

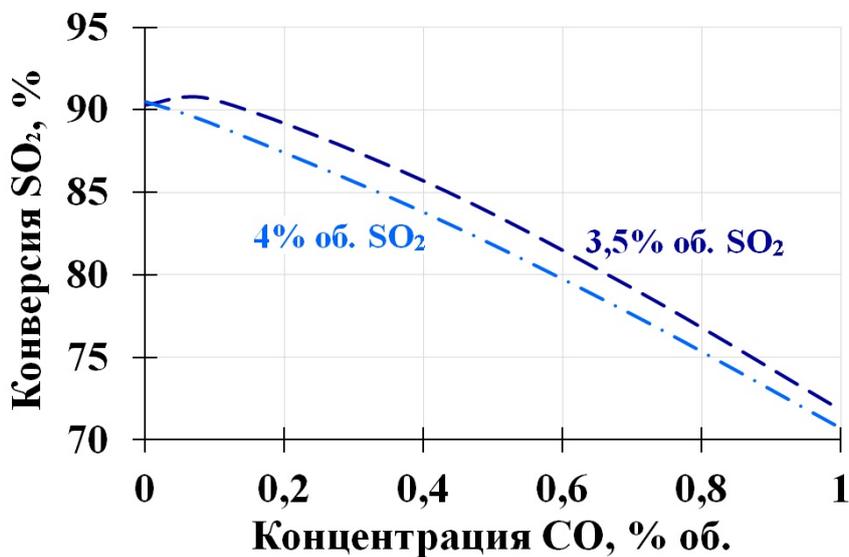
Для моделирования был разработан численный алгоритм, позволяющий эффективно осуществлять расчеты в условиях сильной нелинейности кинетических уравнений⁵.

На рис. 3.4 показано расчетное влияние концентрации в СО в исходном газе на параметры базового реверс-процесса (процесса, реализуемого без использования дополнительных слоев СВК).

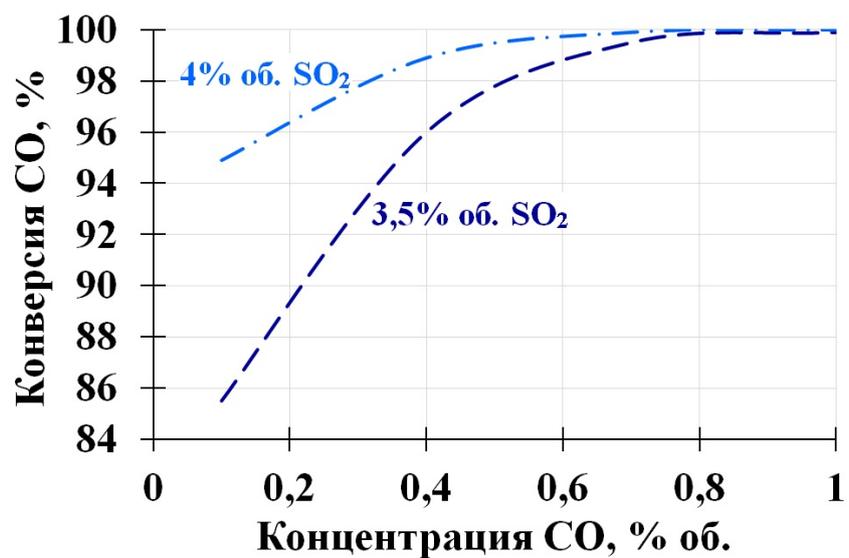
⁵ Моделирование проводилось сотрудником Института катализа СО РАН, д.т.н. А.Н.Загоруйко



(a)



(б)



(B)

Рис. 3.4. Зависимость максимальной температуры катализатора и средних степеней превращения SO₂ и CO от концентрации CO в исходном газе (содержание O₂ – 8% об., длительность цикла – 20 минут).

Видно, что присутствие монооксида углерода заметно ухудшает конверсию SO_2 за счет роста температуры в слое катализатора и соответствующего ухудшения равновесных условий.

Более того, видно, что увеличение концентрации CO от 0 до 1% об. оказывает на процесс гораздо большее негативное влияние, чем повышение на 1% об. исходной концентрации SO_2 . Это связано с тем, что при окислении CO выделяется существенно больше тепла (адиабатический разогрев окисления CO - $\sim 100^\circ\text{C}$ на 1%, для SO_2 - $\sim 30^\circ\text{C}$ на 1%). Кроме того, если реакция окисления диоксида серы обратима и прирост температуры при увеличении исходной концентрации SO_2 в некоторой степени ограничивается снижением равновесной конверсии, то реакция окисления монооксида углерода необратима, при этом рост концентрации CO приводит к росту температуры, который в свою очередь ведет к росту конверсии CO и дальнейшему росту температуры.

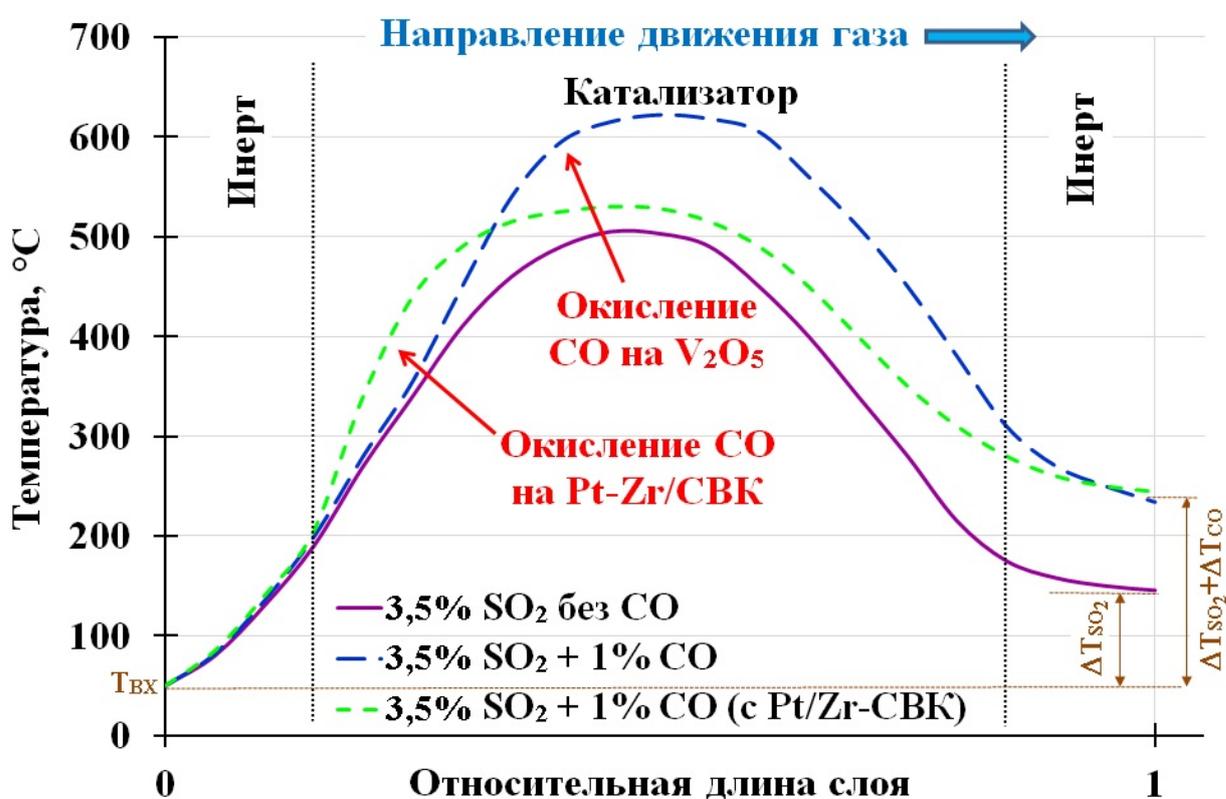
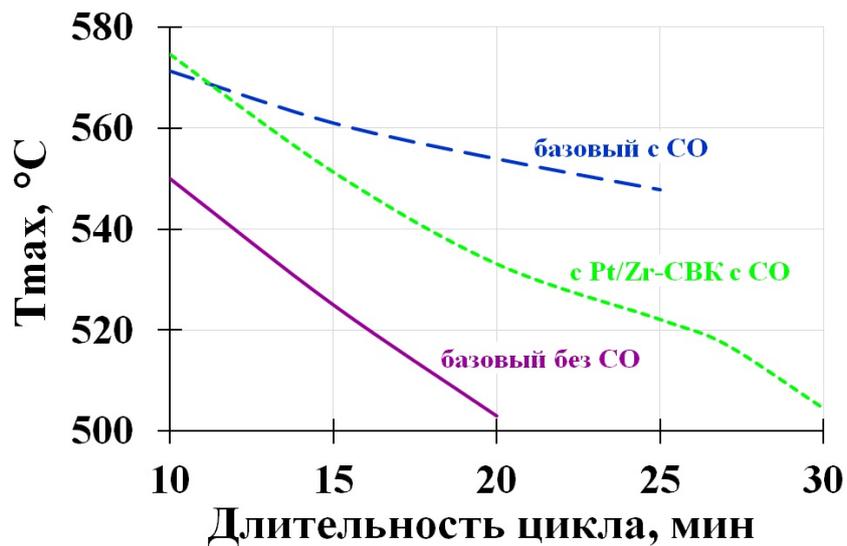


Рис. 3.5. Усредненные по времени профили температуры по длине слоя катализатора в реверс-процессе.

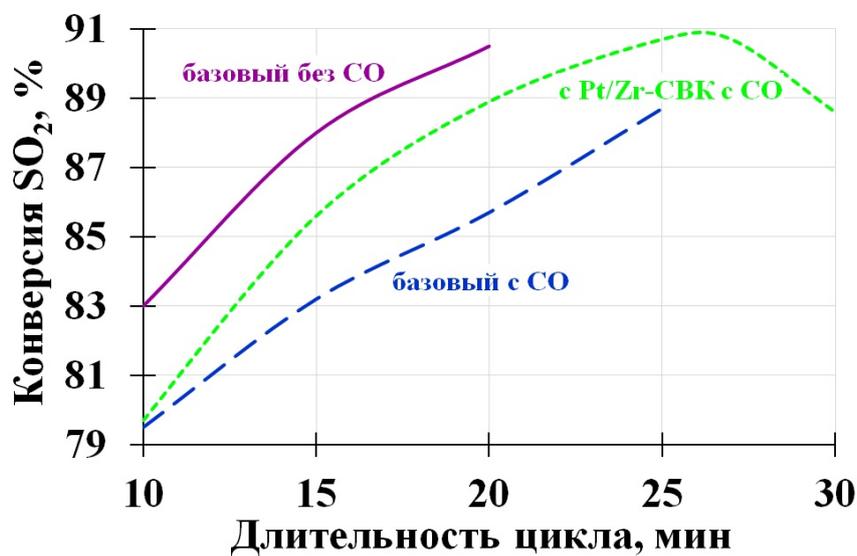
На рис. 3.5 приведены усредненные за время установившегося нестационарного цикла расчетные температурные профили как для базового реверс-процесса, так и для модифицированного реверс-процесса с дополнительными слоями СВК, размещенными между входными слоями тепло regenerирующего материала и слоями ванадиевого катализатора (как это показано на рис. 3.3).

Видно, что в базовом процессе, как это было показано выше, появление СО приводит к росту температур, причем это относится как к максимальной температуре, так и к средней выходной температуре газа. Выходная температура при этом (в соответствии с законом сохранения энергии) увеличивается на величину адиабатического разогрева окисления СО, в то время как изменение максимальной температуры зависит не только от прироста тепловыделения, но и от большого числа различных факторов, связанных с кинетикой протекающих реакций и процессов теплообмена. В частности, если СО начинает окисляться при температурах выше начала температур окисления SO_2 (что типично для ванадий-оксидного катализатора), то присутствие СО приводит к существенному росту максимальной температуры именно в центре слоя катализатора, где, в основном, и протекает окисление СО. Соответственно, этот рост максимально негативно сказывается на равновесной конверсии SO_2 , которая в значительной степени определяется именно максимальной температурой.

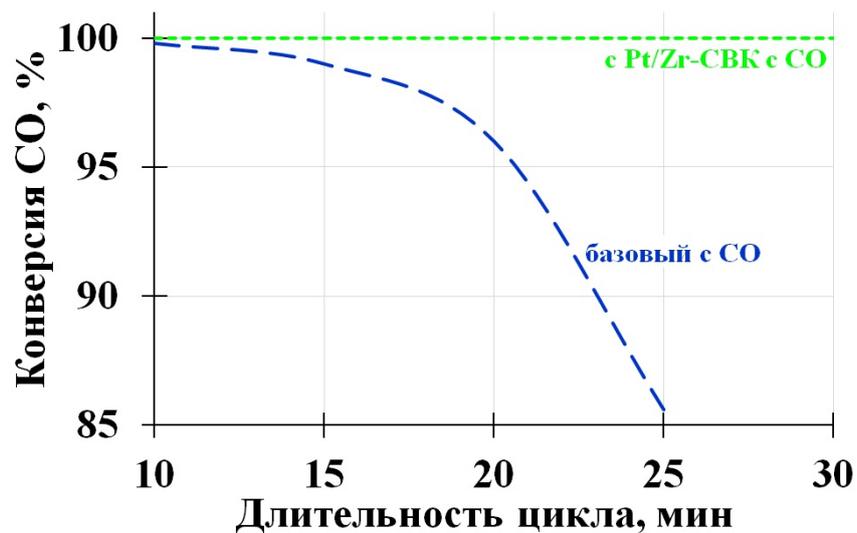
В случае же использования дополнительных слоев СВК окисление СО происходит именно в них, причем при температурах ниже температуры начала окисления SO_2 на ванадиевом катализаторе (то есть ниже $\sim 400^\circ\text{C}$). В этой ситуации окисление СО хоть и ведет к такому же росту средней выходной температуры газа, как и в базовом процессе, но при этом оказывает существенно меньшее влияние на максимальную температуру. Соответственно, это позволяет предотвратить снижение конверсии SO_2 в присутствии СО.



(a)



(б)



(B)

Рис. 3.6. Сравнительные характеристики различных вариантов реверс-процесса (3,5% (об.) SO_2 + 8% O_2): базовый без СО, базовый с СО (0,4%), с дополнительными слоями Pt/Zr-СВК с СО (0,4%).

На рис. 3.6 показаны зависимости расчетных параметров различных вариантов процесса от длительности нестационарного цикла, которые демонстрируют эффективность предложенного процесса с дополнительными слоями СВК.

Видно, что помимо описанного эффекта в процессе с СВК возможно увеличение длительности рабочего цикла между переключениями потока. Это результат благоприятен с технической точки зрения (более редкие переключения могут увеличить срок службы переключающих клапанов).

Кроме того, важно отметить, что существенным недостатком базового реверс-процесса является его дестабилизация при колебаниях концентраций CO в исходном газе. Применение модифицированного процесса с дополнительными слоями СВК позволяет не только устранить общий перегрев слоев от окисления CO, но и это дестабилизирующее действие.

Еще одним достоинством модифицированного процесса является гарантированная полная конверсия CO, очистка металлургических газов от которого также является важной экологической задачей.

Предложенная модификация реверс-процесса потенциально востребована предприятиями цветной металлургии. Актуальность технологии определяется как ужесточением как экологических нормативов на выбросы SO₂ и CO в атмосферу, так и происходящим сейчас активным внедрением высокоэффективных металлургических печей автогенной плавки, для отходящих газов которых характерно присутствие CO.

3.3 Процесс окисления диоксида серы на основе Pt/Zr-СВК для кондиционирования дымовых газов угольных теплоэлектростанций.

3.3.1 Оптимальная технологическая схема процесса.

Актуальным является применение СВК в процессах кондиционирования дымовых газов угольных ТЭС. В ситуациях, когда удельное сопротивление летучей золы весьма высоко, эффективность улавливания частиц может быть существенно повышена путем введения в дымовые газы серного ангидрида в качестве кондиционирующей добавки. Впрыск небольших количеств SO_3 (5-20 ppm) в дымовые газы перед их поступлением в электрофильтр увеличивает электропроводимость летучей золы, усиливает агломерацию и адгезию твердых частиц. Применение контролируемого процесса окисления SO_2 в SO_3 позволит оперативно управлять работой электростатических фильтров на производстве.

При разработке технологических схем рассматривались два основных варианта осуществления процесса (рис. 3.7):

1. Окисление SO_2 , содержащегося в дымовых газах угольных котлов, непосредственно в потоке дымовых газов. Диоксид серы, являющийся продуктом окисления сераорганических соединений, входящих в состав углей, является практически неотъемлемым компонентом отходящих газов угольных котлов. В связи с этим представляется привлекательной идея использовать этот SO_2 для получения SO_3 . Помимо кондиционирования дымовых газов для повышения эффективности пылеулавливания в ЭСФ, этот вариант также привлекателен возможностью снижения выбросов диоксида серы в атмосферу.

2. Окисление в отдельном потоке с высокой концентрацией SO_2 . В этом варианте предлагается осуществлять окисление диоксида серы в отдельном реакторе и затем вводить продукты реакции, содержащие SO_3 , в

газовый тракт котла. При этом предполагается использование синтетических SO_2 -содержащих потоков (например, за счет сжигания элементарной серы), в которых можно поддерживать достаточно высокую концентрацию SO_2 .

При рассмотрении первого основного варианта учитывались различные частные варианты размещения катализатора в потоке дымовых газов ТЭС (рис. 41):

1a, 1b – в низкотемпературной зоне между воздухоподогревателем и ЭСФ непосредственно в газовом тракте или в байпасном;

1c, 1d – в высокотемпературной зоне между экономайзером и воздухоподогревателем непосредственно в газовом тракте или в байпасном.

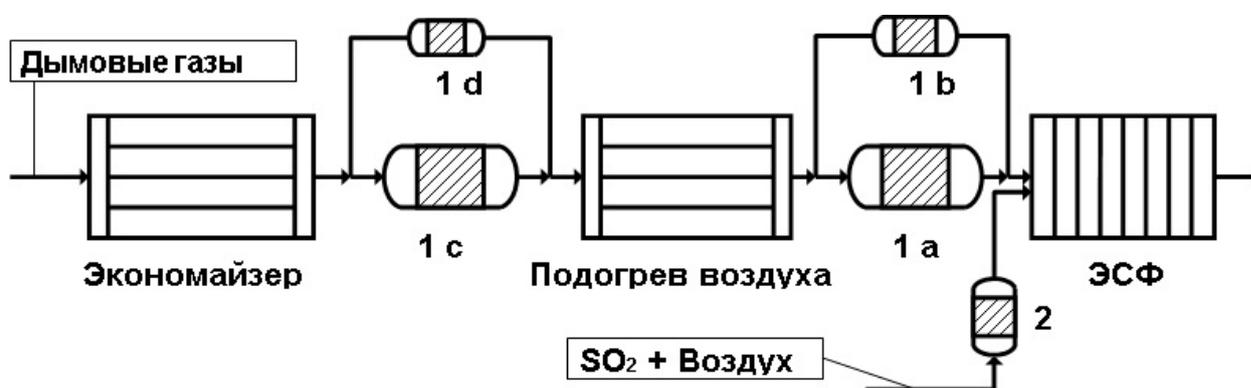


Рис. 3.7. Возможные схемы размещения реактора окисления SO_2 в SO_3 по газопроводу угольной теплоэлектростанции.

При сравнительном анализе этих вариантов рассматривался стандартный котел ТПП-210А российского производства паропроизводительностью 950 т/ч, который используется на угольных электростанциях России и стран СНГ в составе энергоблоков с электрической мощностью 300 МВт.

По данным ОАО «Всероссийский теплотехнический институт» (ВТИ) объем дымовых газов в таком котле при номинальной нагрузке составляет 1,2 млн. $\text{м}^3/\text{ч}$. При этом средняя температура газов в низкотемпературной зоне (между воздухоподогревателем и ЭСФ) составляет 130-160°C, а высокотемпературной зоне (между экономайзером и воздухоподогревателем)

– 420-430°C. При сжигании кузнецких и экибастузских углей содержание SO_2 в дымовых газах составляет 600-900 мг/м³ (\approx 200-300 vppm). Запас перепада давления в газовом тракте (предельная величина гидравлического сопротивления устройств, располагаемых в газовом тракте) зависит от технического состояния котла, но в целом для эксплуатирующихся в настоящее время котлов он не превышает 50 мм вод.ст.

При сравнительном анализе технико-экономических показателей вариантов организации процесса во внимание принимались следующие характеристики организации процесса:

- капитальные затраты на осуществление процесса кондиционирования – эти затраты определяются общими загрузками катализаторов и стоимостью дополнительного оборудования;
- эксплуатационные затраты на осуществление процесса – определяются общими загрузками и сроком службы катализатора, а также расходом дополнительных ресурсов (энергии, химикатов);
- управляемость процесса – возможность управления концентрацией триоксида серы в дымовых газах требуется для поддержания оптимальной концентрации SO_3 в газах: при концентрациях ниже оптимальной не обеспечивается кондиционирующий эффект, а концентрации выше оптимальной могут приводить к ускоренной коррозии газовых коммуникаций и оборудования.

Оптимальная концентрация SO_3 определялась на основании расчетных и экспериментальных данных, предоставленных ВТИ (рис. 3.8). Видно, что для кузнецких и касчимских углей для типичной температуры работы ЭСФ (130-160°C) оптимальная концентрация составляет около 10 vppm, а для экибастузских – около 70 vppm.

При анализе также учитывались специфические характеристики газового тракта котла: высокие влажность и запыленность потока, существующие ограничения на гидравлическое сопротивление тракта, габариты тракта (оценка возможности размещения в нем катализатора).

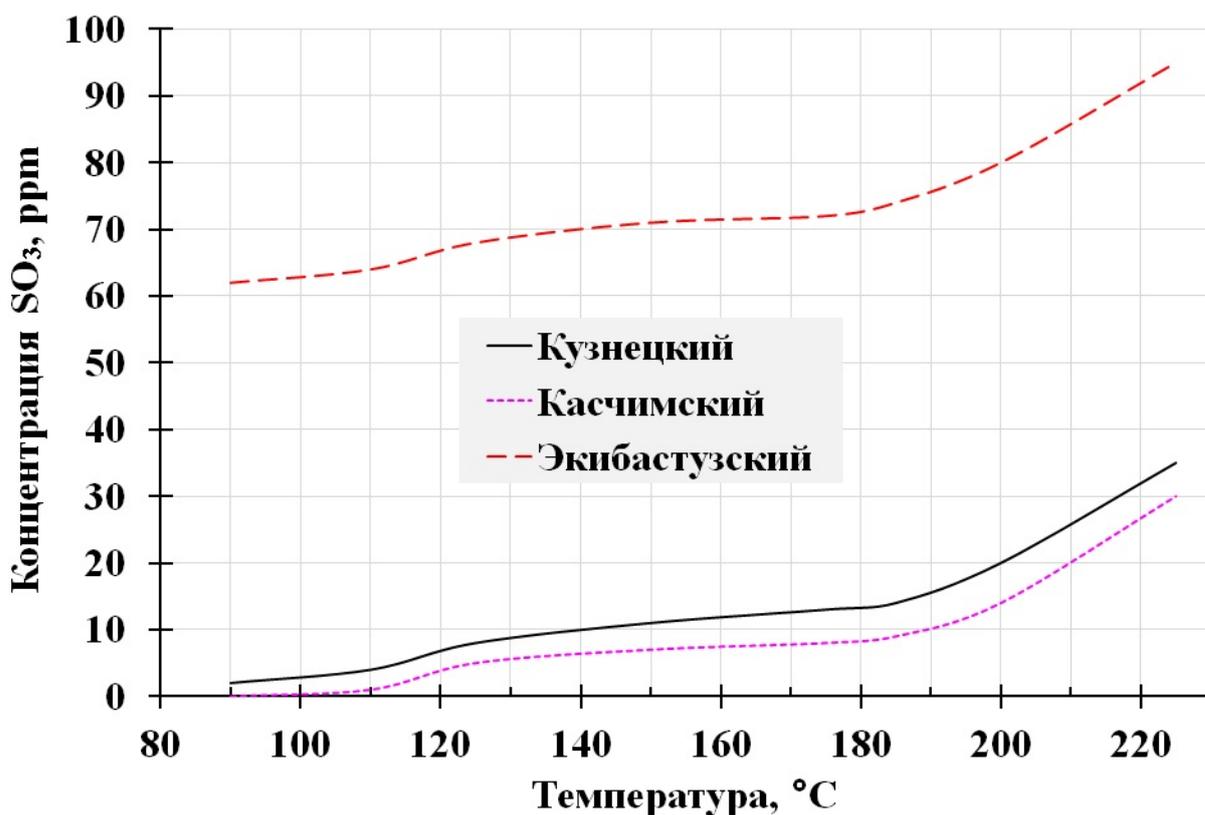


Рис. 3.8. Оптимальная концентрация SO_3 в дымовых газах для различных типов углей.

Сравнительный анализ схем процесса проводился с помощью программного комплекса «Aspen Plus».

Для высокотемпературных вариантов (1c, 1d) рассматривалось применение традиционных ванадиевых и стеклотканых катализаторов, для низкотемпературных (1a, 1b) – углеродные катализаторы на основе Сибунита.

Результаты расчетов технологических режимов для варианта 1 для различных типов углей приведены в таблице 3.2. При расчетах принималась средняя концентрация SO_2 в дымовых газах 250 ppm. Требуемый уровень конверсии SO_2 принимался из расчета финальной концентрации триоксида серы на уровне 10 ppm для кузнецких углей и 70 ppm для экибастузских. При расчетах байпасных вариантов 1b и 1d было показано, что с учетом возможного образования серной кислоты предельная степень конверсии диоксида серы может достигать 100%.

Из представленной информации можно сделать следующие выводы.

1. Варианты с расположением углеродных и традиционных ванадиевых катализаторов в основном газовом тракте (1a и 1c) требуют чрезвычайно высоких загрузок катализатора (до 500 м³). Помимо высокой стоимости загружаемых катализаторов, такой вариант фактически невозможен, поскольку в газоходах котла реально отсутствует необходимое пространство такого объема. Относительно Сибунита можно также заметить, что подобные его объемы (до 300 т на один котел) в несколько раз превосходят объем его сегодняшнего промышленного производства, что существенно ухудшает практические перспективы его применения в решении данной задачи.

2. Во всех случаях применения гранулированных катализаторов (1a-1d) наблюдается недопустимо высокий уровень гидравлического сопротивления слоев, намного превышающий допустимую величину (50 мм вод.ст.). Еще более серьезной проблемой является возможность отложения пыли в слоях гранулированных материалов, что будет приводить к быстрой забивке слоев пылью и фактическому выводу котла из строя. Теоретически возможно снизить гидравлическое сопротивление катализаторов и обеспечить их работоспособность в условиях запыленного потока за счет применения структурированных катализаторов – в виде сотовых блоков. Однако в сегодняшней промышленной практике производство ванадий-оксидных и Сибунитных блоков фактически отсутствует.

3. Решить проблемы отложения пыли и снижения гидравлического сопротивления в определенной степени можно за счет применения структурированных слоев стеклотканых катализаторов.

Таблица 3.2. Технологические параметры процесса для кузнецких (кузн.) и экибастузских (экиб.) углей.

Вариант	Катализатор	Требуемый уровень конверсии SO ₂ , %	Расход дымовых газов в слое катализатора, м ³ /ч	Требуемая загрузка катализатора, т (м ³)	Стоимость разовой загрузки катализатора, USD	Гидравлическое сопротивление слоя катализатора, мм вод.ст.
1а-кузн.	Сибунит, гранулированный	4	1 200 000	200 (330)	5 000 000	> 3 000
1а-экиб.		28	1 200 000	300 (500)	7 500 000	> 3 500
1b-кузн.		100	48 000	16 (27)	400 000	> 1 000
1b-экиб.		100	336 000	114 (190)	2 850 000	> 1 000
1с-кузн.	V ₂ O ₅ /SiO ₂ , гранулированный	4	1 200 000	180 (233)	900 000	> 2 000
1с-экиб.		28	1 200 000	280 (350)	1 400 000	> 2 500
1d-кузн.		100	48 000	24 (30)	120 000	>1 000
1d-экиб.		100	336 000	160 (200)	800 000	>1 000
1с-кузн.	Стекловолоконистый катализатор	4	1 200 000	20 (160)	600 000	≈ 250
1с-экиб.		28	1 200 000	30 (240)	900 000	≈ 250
1d-кузн.		100	48 000	8 (24)	240 000	≈ 150
1d-экиб.		100	336 000	18 (140)	540 000	≈ 150

4. Варианты с расположением всех типов катализаторов в основном газовом тракте (1a, 1c) также отличаются тем, что для них практически полностью отсутствует возможность управления процессом в ходе эксплуатации, включая и регулирование концентрации триоксида серы в дымовых газах. Теоретически могут быть разработаны различные системы для управления (например, за счет контролируемого экранирования части катализатора от контакта с газом), однако практически применение любых таких устройств сопряжено с ростом гидравлического сопротивления тракта сверх допустимых пределов.

5. Преодолеть проблемы с гидравлическим сопротивлением можно в схемах с байпасным пропуском газа (1b, 1d) при условии, что в байпасном контуре будет устанавливаться дополнительная воздуходувка для прокачивания дымовых газов. При этом, однако, необходимо принимать во внимание дополнительные энергозатраты на работу такой воздуходувки (для гранулированных катализаторов такие затраты могут составить от 250 кВт для кузнецких углей до 1,5 МВт и выше для экибастузских). Единственным относительно приемлемым является вариант 1d со стекловолоконным катализатором, для которого энергопотребление составит около 40 кВт (для случая кузнецких углей). Следует отметить, что в этих вариантах возникают технические вопросы обеспечения надежной работы газодувки с учетом высокой запыленности потока и его высокой температуры (выше 400°C), возможность решения которых не гарантируется.

6. Достоинством байпасных вариантов (1b, 1d) является возможность управления расходом дымовых газов в байпасе и, соответственно, возможность управления концентрацией SO₃ в дымовых газах.

7. Байпасные схемы (1b, 1d) позволяют снизить загрузки катализаторов и, соответственно, их стоимость. Однако, необходимо принимать во внимание что для расположения катализаторов в байпасном потоке необходимо создание отдельных реакторов, стоимость которых может достигать весьма значительных сумм, нивелируя при этом весь положительный

экономический эффект от уменьшения стоимости катализатора.

Суммируя данные выводы, можно полностью исключить из дальнейшего рассмотрения все варианты, связанные с расположением катализаторов в основном газовом тракте (1a, 1c), а также все варианты, связанные с применением гранулированных катализаторов (1a-1d).

Единственным относительно перспективным решением из всех вариантов, связанных с окислением диоксида серы, содержащегося в дымовых газах, является вариант 1d, предполагающий использование стекловолнистого катализатора в отдельном байпасном реакторе. Однако окончательный вывод о работоспособности такого процесса может быть сделан только после проведения прямых экспериментов по течению запыленных газовых потоков через структурированные слои таких катализаторов.

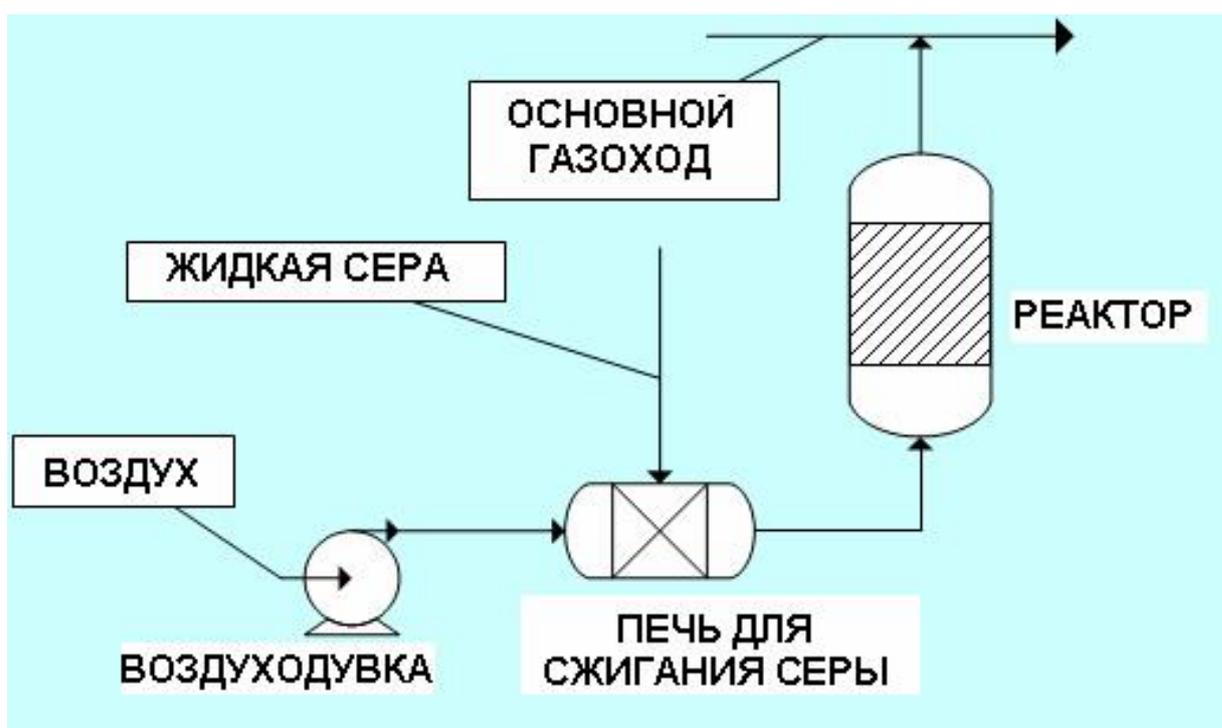


Рис. 3.9. Схема организации процесса окисления SO₂ для кондиционирования (вариант 2).

На рис. 3.9 изображена принципиальная схема процесса, реализующего технологический вариант 2. В этом варианте исходная SO₂-содержащая смесь

образуется за счет сжигания элементарной серы, далее эта смесь проходит через реактор, где диоксид серы окисляется в триоксид, после чего SO₃-содержащий поток подается в газоход котла непосредственно перед ЭСФ.

Расчетные характеристики этого процесса приведены в таблице 3.3. Расчет проводился для окисления газов сжигания элементарной серы, содержащих 10% об. SO₂, на стекловолонистом катализаторе.

Таблица 3.3. Технологические параметры процесса по варианту 2.

Параметр	Значение	
	Кузнецкие угли	Экибастузские угли
Расход газового потока, м ³ /ч	155	1085
Конверсия SO ₂ , %	78	
Производительность по SO ₃ , м ³ /ч	12	84
Концентрация SO ₃ в дымовых газах, vppm	10	70
Температура газов на входе в реактор, °С	350	
Температура газов на выходе из реактора, °С	580	
Загрузка катализатора, кг (л)	6 (50)	40 (350)
Стоимость загрузки катализатора, USD	180	1200
Гидравлическое сопротивление реактора, мм вод.ст	не более 250	
Электрическая мощность воздуходувки, кВт	0,2	1,4
Расход жидкой серы, кг/ч	22	154
Годовой расход серы, т (USD)	176 (19 700)	1232 (138 000)

Видно, что по всем значимым параметрам процесса данный вариант имеет существенное превосходство над вариантом 1. В частности, требуемый

объем катализатора в этом случае более чем в 100 раз меньше этой величины для варианта 1d. Аналогичное соотношение касается капитальной стоимости реактора и требуемых энергозатрат.

Несомненными достоинствами такого процесса являются:

- полная независимость процесса от расхода, состава и температуры дымовых газов;
- возможность точного управления концентрацией SO_3 в дымовых газах в широком диапазоне;
- полное отсутствие золы и пыли в газовом потоке;
- возможность переработки газов с высокой концентрацией SO_2 , обуславливающая малый расход газов и малый требуемый объем катализатора;
- отсутствие ограничений по гидравлическому сопротивлению слоя катализатора;
- возможность запуска и остановки производства SO_3 без вмешательства в работу самой электростанции.

Некоторым недостатком этого варианта является использование побочного сырья (твердой или жидкой серы), однако, как видно из таблицы 12, общая потребность в сере в натуральном и стоимостном выражениях является приемлемой для практической реализации.

Определенное беспокойство вызывает также тот факт, что в отходящих газах, сбрасываемых в атмосферу, за счет неполной конверсии SO_2 в реакторе будет возрастать содержание диоксида серы. Однако этот прирост не будет превышать 2-3 ppm для кузнецких углей и 15-20 ppm для экибастузских, что при фоновой концентрации SO_2 в дымовых газах 200-300 ppm не является критической величиной.

Таким образом, необходимо констатировать, что реализация технологии кондиционирования дымовых газов ТЭС по 2-му варианту с использованием Pt/Zr-СВК (рис. 3.9) является наиболее оптимальным из всех рассмотренных и может быть рекомендован к промышленному освоению. Использование

Pt/Zr-СВК в этом варианте организации процесса кондиционирования позволяет создавать эффективные компактные реакторы с требуемой небольшой производительностью по SO₃ (10-20 м³/ч), способные стабильно работать в условиях высоких относительных теплотерь, характерных для аппаратов таких масштабов.

Экономические оценки показывают, что предложенная схема производства SO₃ по сравнению, например, с прямым впрыском SO₃-содержащего газа позволяет снизить капитальные затраты более чем в 10 раз, эксплуатационные расходы – более, чем в 1,5 раза (таблица 3.4). При этом потенциальный рынок применения технологии в России и странах СНГ включает около 700 электростатических фильтров на угольных ТЭЦ, нуждающихся в повышении эффективности улавливания пыли в свете ужесточающийся экологических нормативов.

Таблица 3.4. Сравнительная оценка экономических параметров вариантов кондиционирования.

	Вариант технологии кондиционирования стандартного угольного котла мощностью 600 МВт	
	Прямой впрыск SO ₃ -содержащего газа*	Каталитическое окисление SO ₂ в SO ₃ на Pt/Zr-СВК**
Затраты		
Капитальные, млн.руб.	≈140	≈12-13
Эксплуатационные, млн.руб./год	≈7,5	≈4,6

* – Данные предоставлены Всероссийским теплотехническим институтом, г. Москва.

** – Оценка специалистов ИК СО РАН (основу эксплуатационных затрат составляют расходы на сжигаемую серу и заработную плату обслуживающему персоналу).

3.3.2 Общая конфигурация контактного процесса производства SO₃.

На основе выше обозначенной рекомендации была выполнена предварительная оптимизация конфигурации контактного процесса окисления диоксида серы для кондиционирования отходящих газов ТЭС. Рассматривались схемы с одним, двумя и тремя адиабатическими слоями катализатора с варьированием температуры реакционного газа на входе в каждый из слоев (рис. 3.10).

Полученный продуктовый поток, содержащий SO₃, после реактора смешивается с потоком дымовых газов (расход газов 1,2 млн. м³/ч, содержание диоксида серы 250 ppm). При этом рассчитывались параметры системы для достижения в дымовых газах концентрации триоксида серы 10 ppm. Моделирование схем проводилось с помощью программы «Aspen Plus».

Моделирование показало, что оптимальная температура реакционной смеси на входе в слои катализатора составляет около 350⁰С для всех слоев катализатора. Результаты моделирования для разных вариантов схем приведены в таблице 3.5.

Из таблицы 3.5 видно, что во всех случаях остаточная концентрация диоксида серы в дымовых газах практически постоянна и ее вариация незначительна по сравнению с базовой концентрацией. Тем не менее, наблюдается существенное (почти на 20%) снижение требуемого расхода серы при переходе от схемы с одним слоем катализатора (схема I рис. 3.10) к схеме с двумя слоями (схема II рис. 3.10). Дальнейшее увеличение числа слоев до трех (схема III рис. 3.10) уже не вносит существенных изменений в характеристики процесса.

Таким образом, проведенная оптимизация конфигурации контактного процесса показала, что оптимальный промышленный реактор окисления SO₂ для кондиционирования дымовых газов угольных теплоэлектростанций должен содержать два последовательных адиабатических слоя катализатора с промежуточным охлаждением реакционного потока. Реактор со всего лишь одним слоем не может обеспечить достаточной конверсии диоксида серы, в

то время как введение дополнительного третьего слоя, усложняющее реактор и увеличивающее общую загрузку катализатора, приводит лишь к незначительному повышению эффективности процесса.

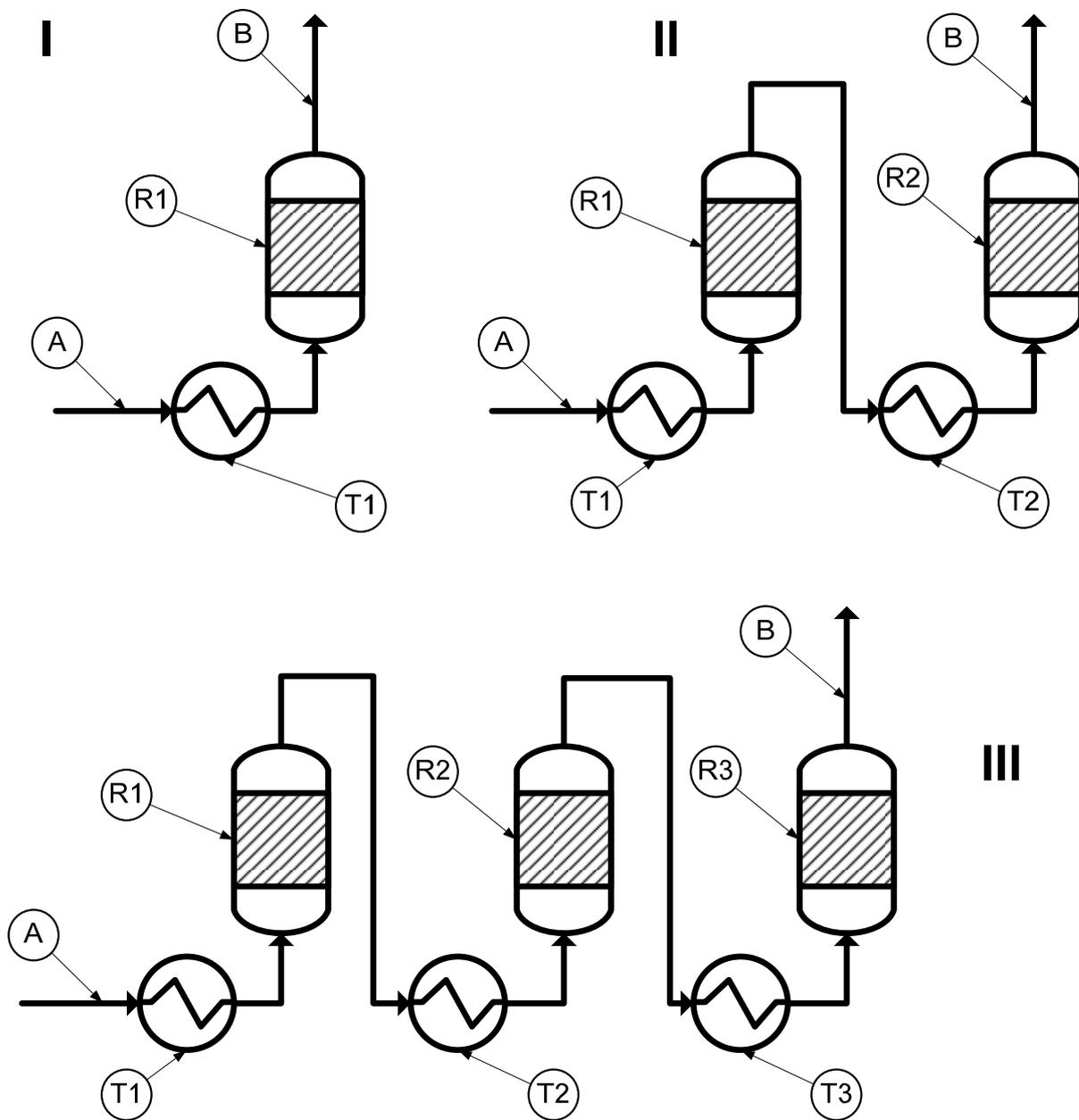


Рис. 3.10. Принципиальные схемы процесса с одним (I), двумя (II) и тремя (III) адиабатическими слоями катализатора. *A* – исходная SO_2 – содержащая смесь, *B* – продуктовая SO_3 -содержащая смесь, *T* – теплообменники, *R* – слои катализатора.

Таблица 3.5. Сравнительные характеристики схем I, II и III (рис. 3.10).

Схема	Общая степень превращения SO₂	Расход элементарной серы, кг/ч	Остаточное содержание SO₂ в дымовых газах, ppm
I	84,1%	19,9	252
II	99,1%	16,6	250
III	99,5%	16,5	250

Пример реализации полномасштабного прототипа реактора для систем кондиционирования на пилотном уровне приведен в главе 4: фактически достигнутая в предложенном процессе производительность пилотного реактора по SO₃ (до 3 м³/ч) достаточна для кондиционирования отходящих газов типового энергоблока угольной ТЭС мощностью 100 МВт.

4. ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ ПРОТОТИПА КОМПАКТНОГО РЕАКТОРА ПОЛУЧЕНИЯ SO₃ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ Pt/Zr-СВК ДЛЯ КОНДИЦИОНИРОВАНИЯ ДЫМОВЫХ ГАЗОВ ТЭС.

Важным вопросом при разработке новых технологических процессов на основе новых катализаторов является эксплуатационная стабильность этих катализаторов и их потенциальный срок службы. Это особенно актуально по отношению к процессам получения SO₃ и серной кислоты, где вопросы дезактивации катализаторов выходят на первый план.

Принципиальной сложностью исследований по стойкости катализаторов к дезактивации является необходимость их проведения в условиях, максимально приближенных к условиям реальных промышленных процессов. Полностью воспроизвести такие условия (в частности – состав газов, включая специфические микропримеси, которые могут негативно влиять на активность катализатора, а также специфические колебания состава во времени) в лабораторных условиях весьма сложно. Кроме того, такие исследования должны по определению производиться в течение достаточно длительного времени, что в лабораторных условиях потребует нерационально большого количества синтетических реакционных смесей.

В связи с этим более разумным является проведение испытаний катализаторов на реальных реакционных потоках промышленных сернокислотных производств.

4.1 Пилотная установка и методика испытаний Pt/Zr-СВК.

Существенной спецификой технологии кондиционирования электростатических фильтров триоксидом серы является потребность в установках невысокой производительности по SO₃ (от 3-4 м³/ч до 80-100 м³/ч). Поэтому для реализации процесса нужны небольшие реакторы, для которых характерны значительные относительные теплотери.

Для решения этой задачи была предложена конструкция реактора с комбинированными каталитическими картриджами, в которых объединены стекловолокнистый платиновый катализатор, отличающийся высокой активностью и устойчивостью к дезактивации при относительно низких температурах, и ванадиевый катализатор с высокой активностью в области высоких температур.

Для тестирования платинового стекловолокнистого катализатора в процессе окисления диоксида серы на реальных промышленных газах в Институте катализа СО РАН была наработана пилотная партия катализатора на Zr-Si стеклосителе с содержанием платины 0,02%. На сернокислотном производстве ФГУП «Бийский олеумный Завод» была создана пилотная установка в байпас основному каталитическому реактору окисления диоксида серы (рис. 4.1).

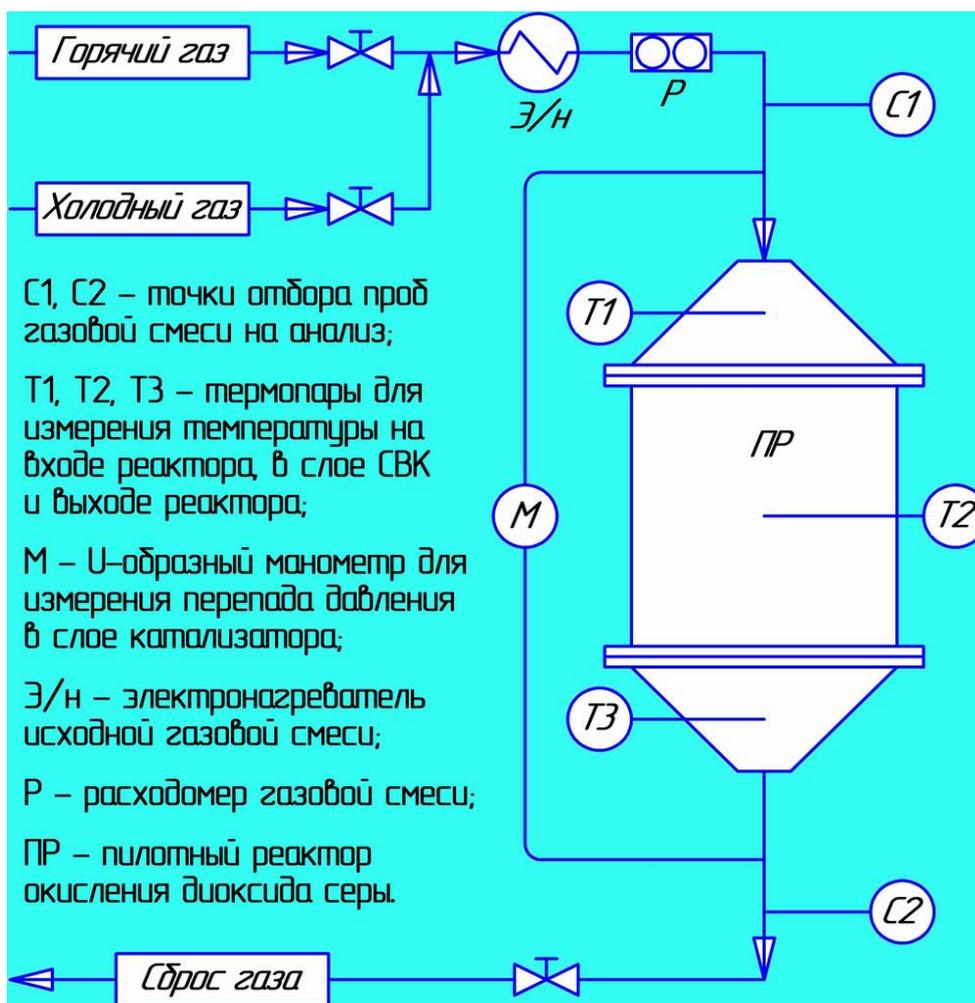


Рис. 4.1. Схема пилотной установки.

Исходный горячий газ, содержащий SO_2 , отбирался из газового потока, производимого путем сжигания элементарной серы в воздухе и направляемого на первый слой основного аппарата.

Пилотный реактор представляет собой вертикальную цилиндрическую обечайку с коническими крышками, внутри которой размещался катализатор (рис. 4.2). Направление движения газов внутри реактора – сверху вниз.

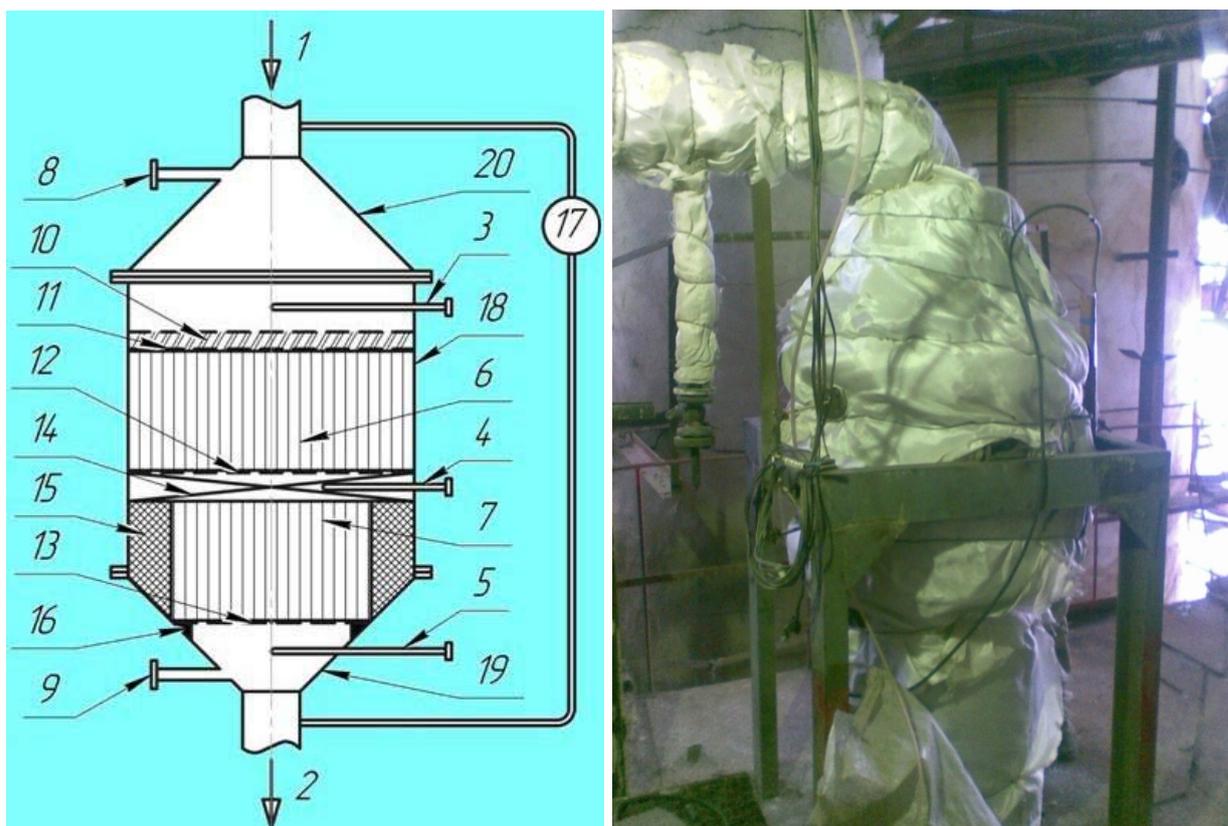


Рис. 4.2. Схема и внешний вид пилотного реактора тестирования Pt/Zr-СВК в реакции окисления SO_2 .

1, 2 – входящий и исходящий потоки газа; 3, 4 и 5 – термопары для измерения температуры газа на входе в реактор, в его середине и на выходе; 6 и 7 – каталитические картриджи большого и малого диаметра 8 и 9 – патрубки для отбора проб входящего и исходящего газа; 10 – засыпка керамическая для обеспечения равномерности потока; 11, 12 и 13 – решетки для 10, 6 и 7; 14 – крестовина для разделения картриджей и установки 12 и 4; 15 – вата минеральная для заполнения пустот между 7 и корпусом реактора; 16 – кронштейны для установки 13; 17 – U-образный манометр для измерения перепада давления в слое; 18 – обечайка реактора; 19, 20 – нижняя и верхняя крышка реактора.

Катализатор размещался в пилотном реакторе в виде картриджей, представляющих собой скрученную многослойную спираль, состоящую из двух слоев полотна Pt/Zr-СВК, между которыми проложена структурирующая сетка из нержавеющей стали (для обеспечения общей механической устойчивости картриджа), а также слоя кольцеобразных гранул ванадиевого катализатора ИК-1-6, нанизанных на проволоку из нержавеющей стали и закрепленных на металлической сетке (рис. 4.3).



Рис. 4.3. Структура и внешний вид комбинированного каталитического картриджа разработанного и созданного нами для пилотной установки.

Оба изготовленных картриджа, параметры которых приведены в таблице 4.1, были установлены в пилотном реакторе окисления SO₂ вертикально, большой картридж (БК) над малым (МК), по ходу движения газовой смеси.

Таблица 4.1. Ключевые параметры каталитических картриджей.

Параметр каталитического картриджа	Каталитический картридж	
	Малый (МК)	Большой (БК)
Высота, мм	200	200
Внешний диаметр, мм	350	500
Общая масса, кг (%)	12,6 (100)	25,5 (100)
Масса Pt/СВК, кг (%)	2 (15,87)	3,5 (13,73)
Масса ИК-1-6, кг (%)	8,4 (66,67)	18,2 (71,37)
Масса металл. сетки, кг (%)	2,2 (17,46)	3,8 (14,9)

Помимо задачи исследования стабильности работы Pt/Zr-СВК в данных испытаниях ставилась задача испытания прототипа компактного реактора окисления диоксида серы для систем кондиционирования дымовых газов угольных ТЭС (см. раздел 3.3). В этих реакторах рекомендуется объединение стекловолнистого платинового катализатора, отличающегося высокой активностью и устойчивостью к дезактивации при относительно низких температурах, с ванадиевым катализатором с высокой активностью в области высоких температур, чем и обусловлена предложенная конструкция каталитических картриджей.

Разработанная методика проведения экспериментов на пилотном реакторе состояла из следующих этапов:

1. определение температуры «зажигания» каталитических картриджей;
2. определение оптимального расхода исходной газовой смеси, содержащей 6-8% об. диоксида серы;
3. проведение ресурсных испытаний;
4. повторное определение температуры «зажигания»;
5. повторное варьирование расхода газовой смеси;
6. анализ дополнительных данных, полученных визуальным осмотром извлеченных отработанных картриджей;
7. лабораторное исследование отработанных образцов катализаторов.

В ходе экспериментов на пилотной установке отслеживались во времени такие параметры, как:

- температуры газа на входе в реактор, между слоями катализатора и на выходе из реактора (термопары с позициями 3, 4 и 5 на схеме на рис. 4.2 соответственно);
- расход газа;
- перепад давления в слое катализатора;
- концентрации SO₂ на входе и выходе реактора (патрубки с позициями 8 и 9 на схеме на рис. 4.2 соответственно).

4.2 Результаты пилотных испытаний Pt/Zr-СВК.

4.2.1 Определение температуры «зажигания» катализатора и оптимального расхода газовой смеси.

Проверив герметичность реактора, начали его прогрев горячим воздухом.

При расходе воздуха 20 м³/ч с помощью электроподогревателя за 21 час разогрели реактор до температур 170°С на входе и 160°С на выходе.

После этого на установку пустили нагретый SO₂-содержащий газ, в результате чего стал наблюдаться рост температуры в реакторе. Менее чем через 5 часов при расходе 50 м³/ч, по достижении температуры входящего потока газа 380-385°С, произошло первое «зажигание», когда температура газа после первого слоя катализатора в результате разогрева потока за счет тепла реакции превысила температуру на входе в реактор (рис. 4.4).

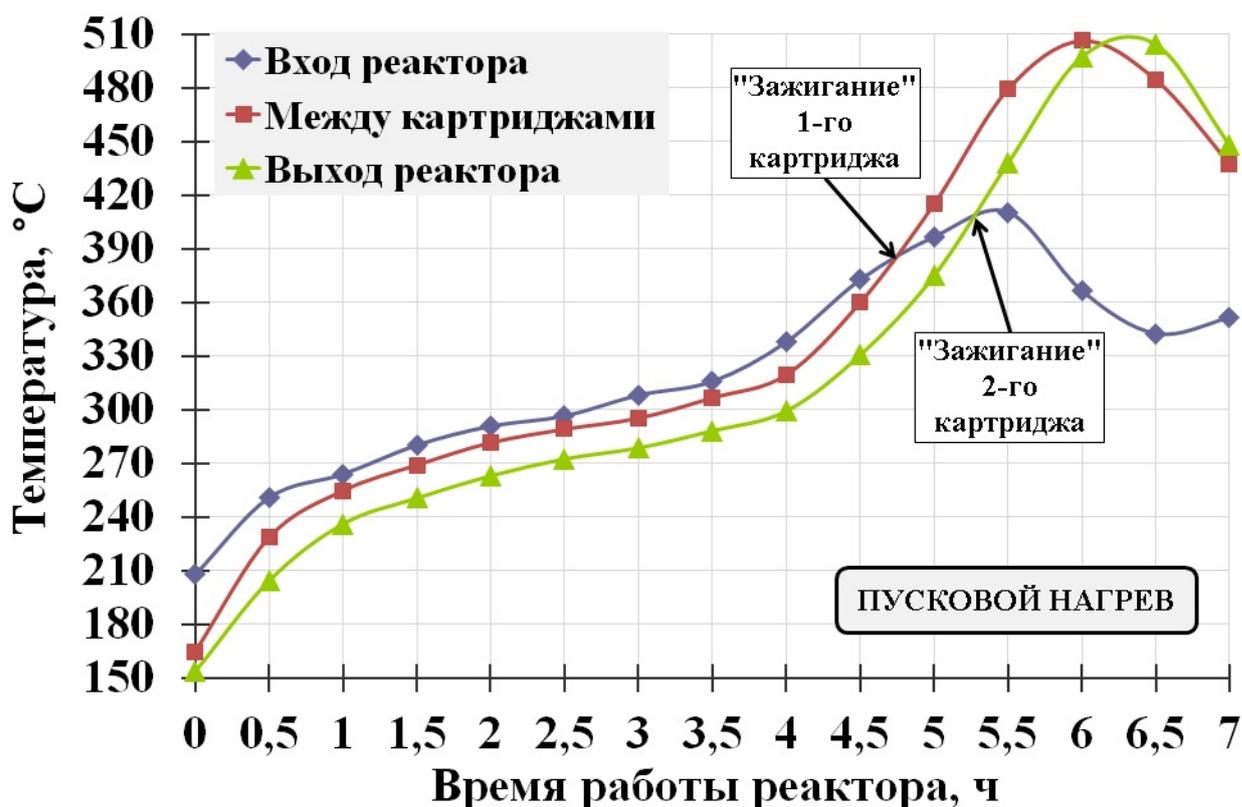


Рис. 4.4. Изменение температуры в пилотном реакторе во время пускового нагрева.

Еще через 30 минут, по достижении температуры входящего потока газа $\approx 405^{\circ}\text{C}$, произошло «зажигание» катализатора во втором слое, когда температура на выходе из реактора превысила температуру на входе (рис. 4.4).

Так была определена температура «зажигания» комбинированного картриджа – $380\text{-}385^{\circ}\text{C}$, которая оказалось существенно ниже соответствующей температуры для традиционных ванадиевых катализаторов (порядка $410\text{-}420^{\circ}\text{C}$ для большинства известных коммерческих марок), что является весьма важным достоинством новой каталитической системы (рис. 4.4).

Это оказалось возможным благодаря проявлению низкотемпературной активности платиновым стекловолоконистым катализатором (что было установлено во время лабораторных испытаний), входящего в состав каталитических картриджей с концентрацией порядка 14-15% (таблица 4.1).

Затем было принято решение стабилизировать температуру входящего газа в пределах $390\text{-}400^{\circ}\text{C}$ и поварьировать расход газа. В этом режиме установка работала более 64 часов, расход газа менялся в диапазоне от $55\text{ м}^3/\text{ч}$ до $120\text{ м}^3/\text{ч}$ (рис. 4.5).

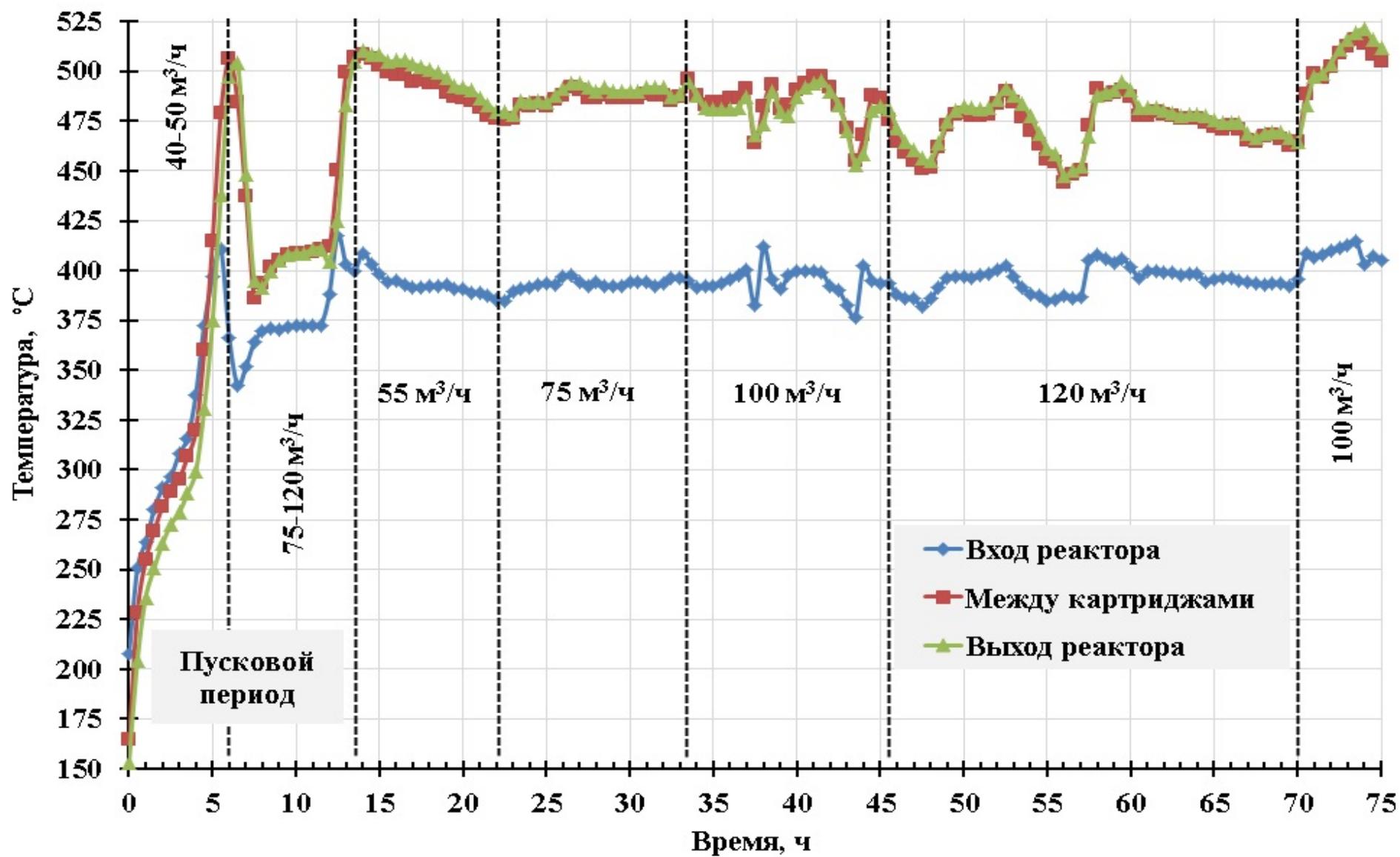


Рис. 4.5. Изменение температуры в пилотном реакторе в условиях изменения расхода газа.

На рис. 4.6 показана зависимость средней наблюдаемой конверсии диоксида серы от расхода газа. Видно, что в целом конверсия (если исключить данные, полученные при расходе 75 м³/ч) вполне логично снижается с ростом газовой нагрузки на реактор.

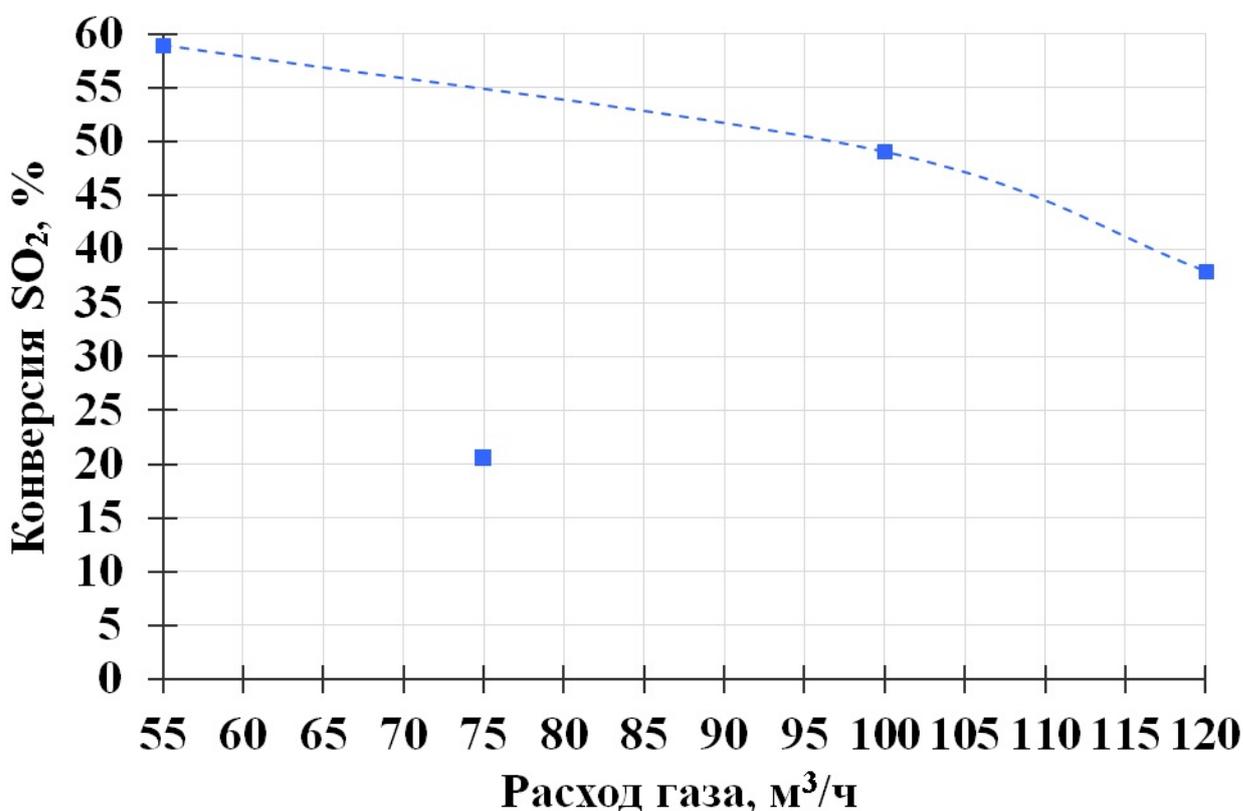


Рис. 4.6. Средняя степень превращения диоксида серы в зависимости от расхода газа.

На рис. 4.7 представлена зависимость величины разогрева газового потока в реакторе (т.е. разницы между температурами газа на выходе из реактора и на входе в него) от разности входной и выходной концентраций диоксида серы.

Теоретически (для идеального адиабатического реактора) эта зависимость должна выражаться линейной формулой (показана сплошной прямой на рис. 4.7):

$$T_{out} - T_{in} = \Delta T (C_{SO_2}^{in} - C_{SO_2}^{out}) \quad (5)$$

где T – температура ($^{\circ}\text{C}$), C – концентрации (% об.), ΔT – адиабатический разогрев реакции окисления диоксида серы, индексы *in* и *out* относятся ко входу и выходу реактора соответственно. Для данных экспериментальных условий величина ΔT составляет около 30°C на 1% превращенного SO_2 .

Из рис. 4.7 видно, что экспериментальные данные в целом довольно неплохо соответствуют теоретическому предсказанию, что говорит об относительно невысоком уровне теплопотерь от реактора в окружающую среду. Кроме того, видно, что с ростом расхода газа относительные теплопотери несколько снижаются – в частности, все точки, полученные для расхода $55 \text{ м}^3/\text{ч}$, лежат ниже прямой, соответствующей выражению (5), что объясняется повышенными при малых расходах относительными теплопотерями, в то время как данные для $100 \text{ м}^3/\text{ч}$ и $120 \text{ м}^3/\text{ч}$ располагаются относительно симметрично вокруг прямой по уравнению (5), – что тоже вполне логично.

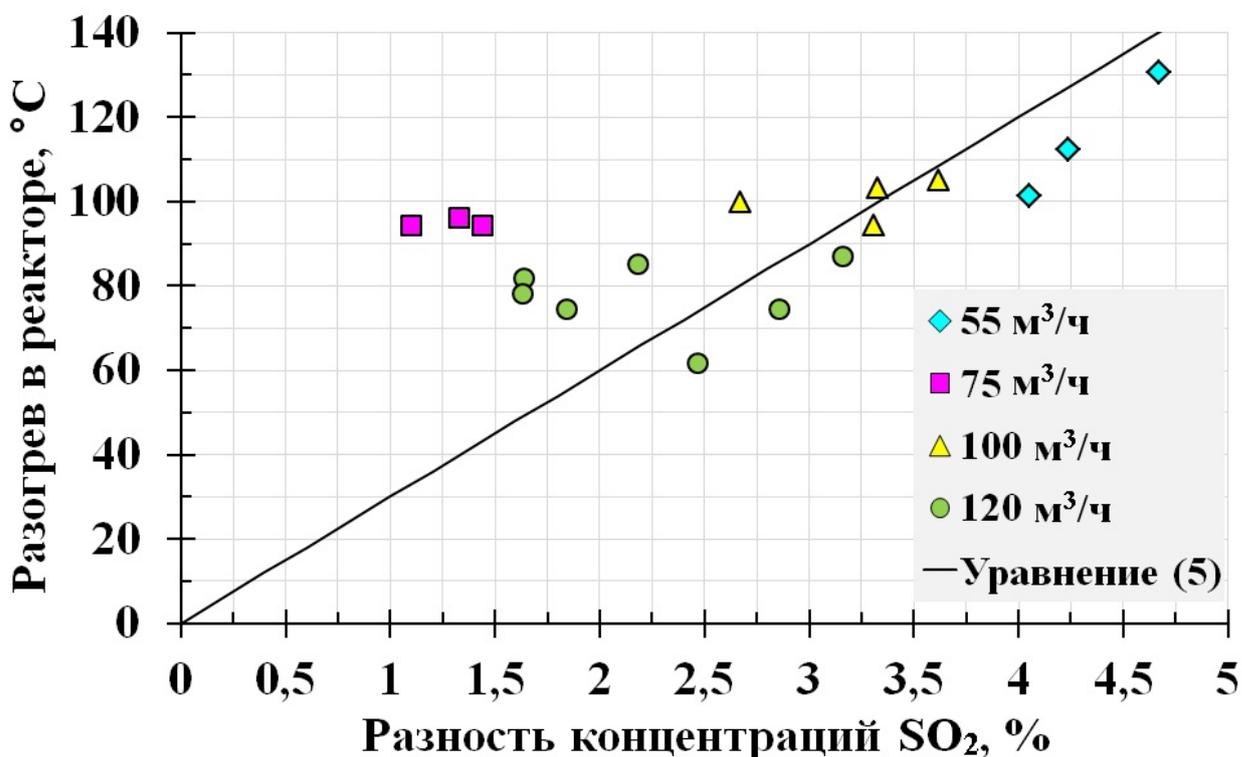


Рис. 4.7. Зависимость разогрева газа в реакторе от разности входных и выходных концентраций диоксида серы для различных расходов газа при входной температуре газа 400°C .

Здесь также следует отметить существенное выпадение данных, полученных при расходе $75 \text{ м}^3/\text{ч}$, из общей картины. Очевидно, что наблюдаемый в этих экспериментах разогрев принципиально не может соответствовать малому измеренному превращению диоксида серы (это противоречило бы закону сохранения энергии). Наиболее вероятной причиной отклонения этих точек от общих зависимостей являются воздействия динамических сорбционных явлений, описанных выше (см. раздел 2.4), иными словами, возможно, что в указанных экспериментальных точках состояние катализатора не соответствовало стационарному (после неустановленных колебаний условий осуществления процесса).

По этой причине экспериментальные точки, полученные при расходе газа $75 \text{ м}^3/\text{ч}$, были исключены из дальнейшего рассмотрения.

На рис. 4.8 представлена зависимость гидравлического сопротивления реактора от расхода газа.

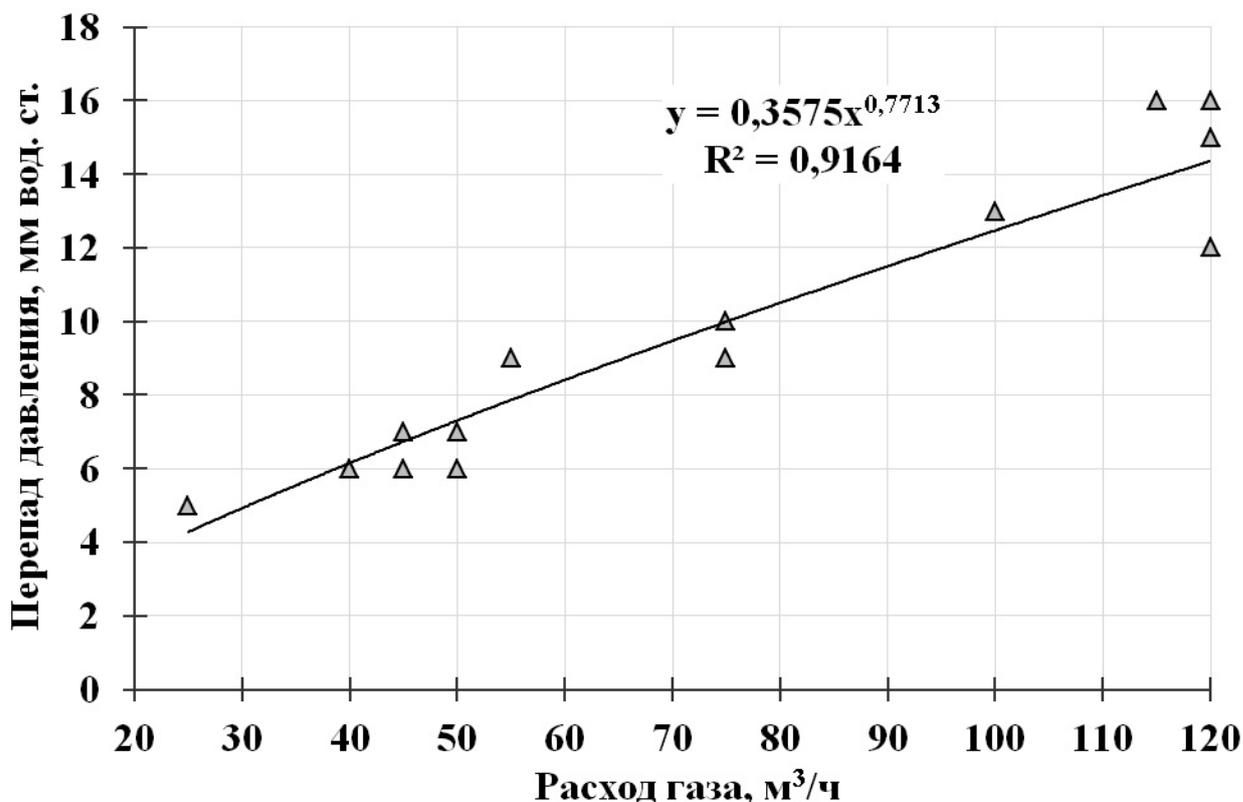


Рис. 4.8. Экспериментальные данные по перепаду давления в реакторе в зависимости от расхода газа при входной температуре газа 400°C .

Видно, что с ростом расхода наблюдается логичный рост сопротивления, при этом степенной показатель зависимости перепада давления от скорости газа близок к 0,8, что существенно ниже, чем аналогичный показатель для слоев гранулированного катализатора (где этот показатель приближается к 2). По всей видимости, это является следствием специфической структуры течений в комбинированных каталитических картриджах, которая нуждается в более детальном гидродинамическом исследовании. Впрочем, данный вопрос интересен скорее в теоретическом плане. С практической точки зрения важнее то, что в целом во всём диапазоне расходов наблюдается чрезвычайно низкое гидравлическое сопротивление реактора вследствие структурированной упаковки катализатора в картриджи, что является несомненным преимуществом последних над другими типами упаковки катализатора.

Необходимо отметить также то, что в ходе пусковых испытаний не наблюдалось изменения гидравлического сопротивления реактора. Это говорит о том, что в ходе испытаний не происходило разрушения катализатора, а также накопления какой-либо пыли из газов.

На рис. 4.9 приведена зависимость производительности пилотного реактора по SO_3 в зависимости от расхода газа (производительность здесь определяется как произведение разности входных и выходных концентраций SO_2 на расход газа). Видно, что в области низких расходов газа наблюдается рост производительности с ростом расхода. Напротив, в области высоких расходов наблюдается снижение производительности, связанное с падением конверсии диоксида серы. Как следствие, на кривой производительности существует максимум, который для условий данного эксперимента, наблюдается при расходах около 90-100 м³/ч.

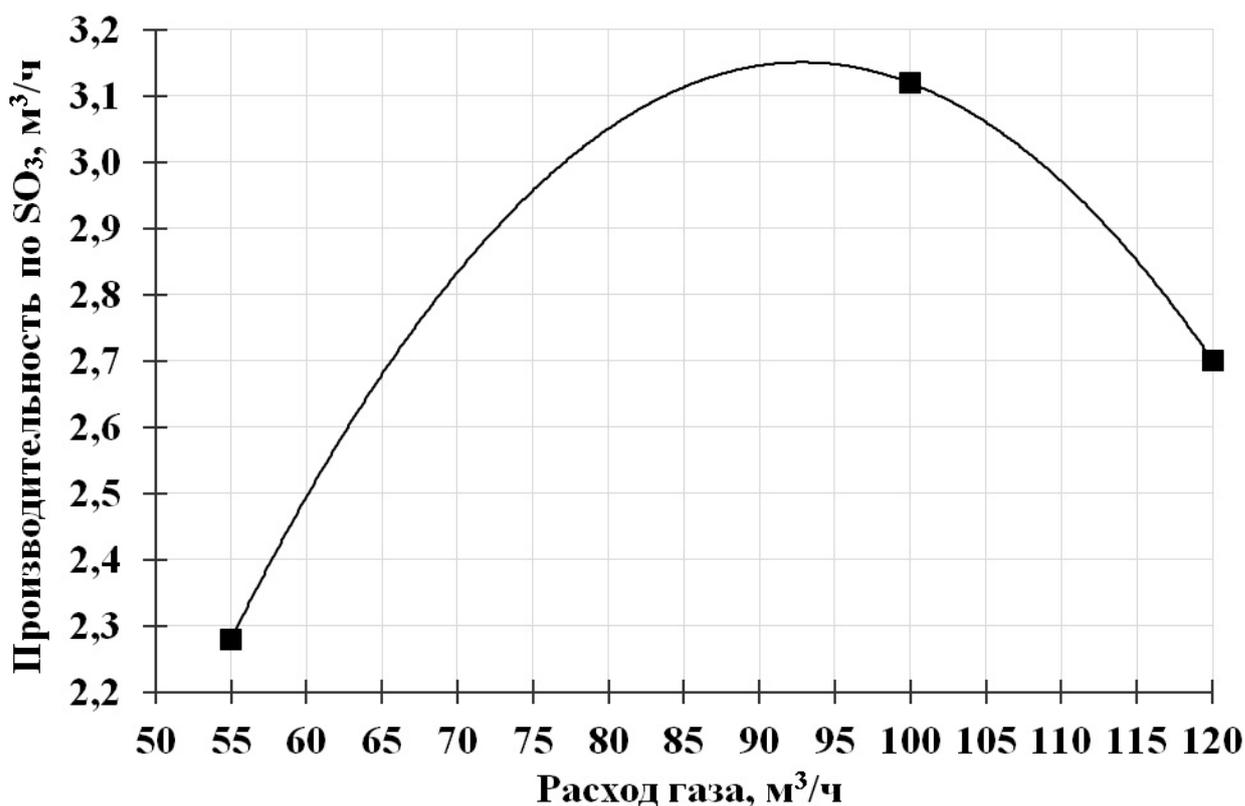


Рис. 4.9. Экспериментальные данные по производительности реактора по триоксиду серы в зависимости от расхода газа при входной температуре газовой смеси 400⁰С.

Таким образом, был определен оптимальный расход газовой смеси соответствующий максимальной производительности по SO₃.

4.2.2 Ресурсные испытания.

Вышеописанные эксперименты и анализ их результатов позволили установить оптимальные условия проведения исследуемого процесса в пилотной установке: температура входящего газа 400-410⁰С, расход газа 100 м³/ч. На этих условиях и были начаты ресурсные испытания катализатора с целью изучения его возможной дезактивации в условиях длительной эксплуатации, которые продолжались более 900 часов.

На рис. 4.10 приведены температуры в реакторе, а на рис. 4.11 – разности температур газа на выходе и входе каждого слоя катализатора во время ресурсных испытаний.

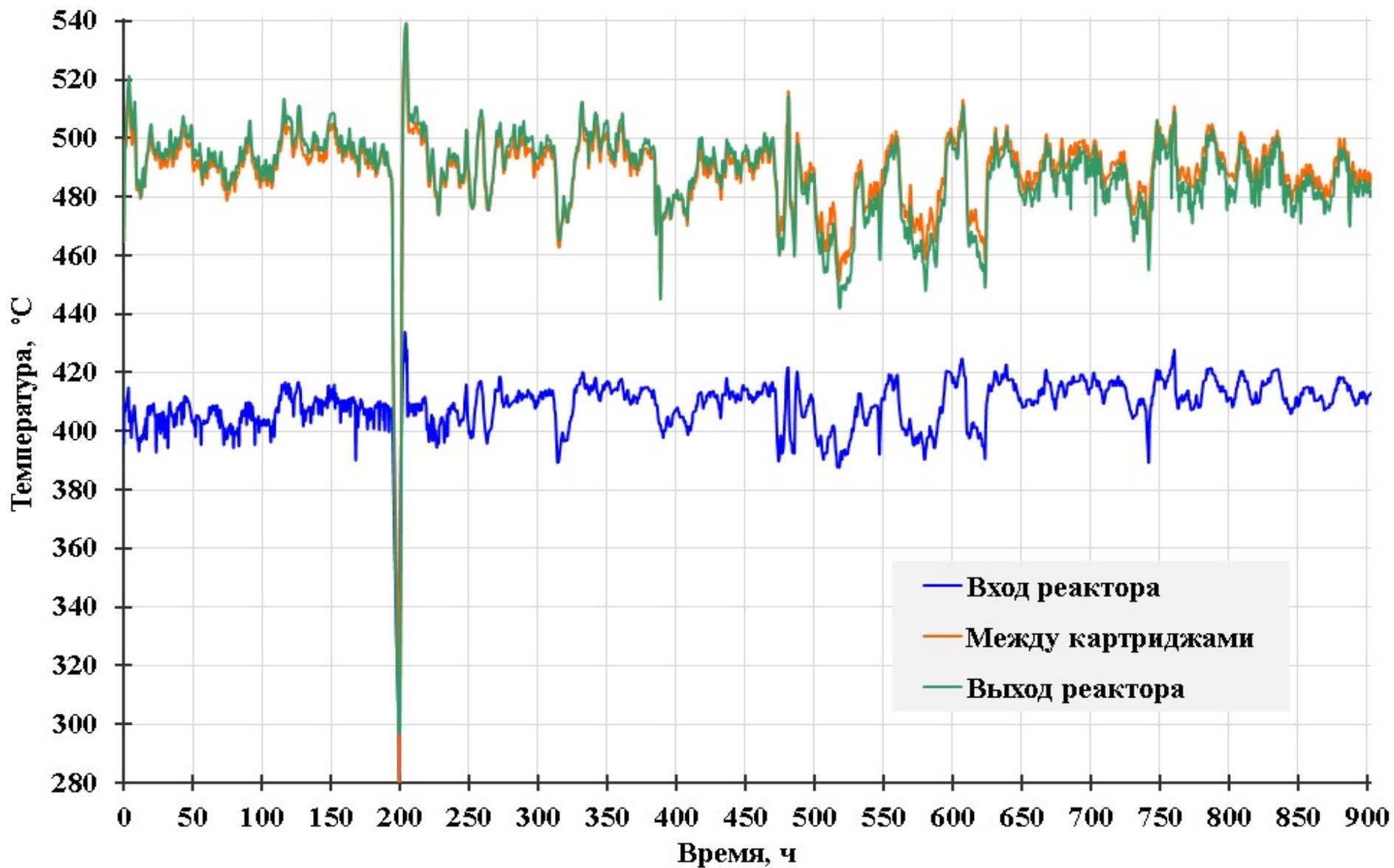


Рис. 4.10. Температуры в пилотном реакторе в ходе ресурсных испытаний процесса.

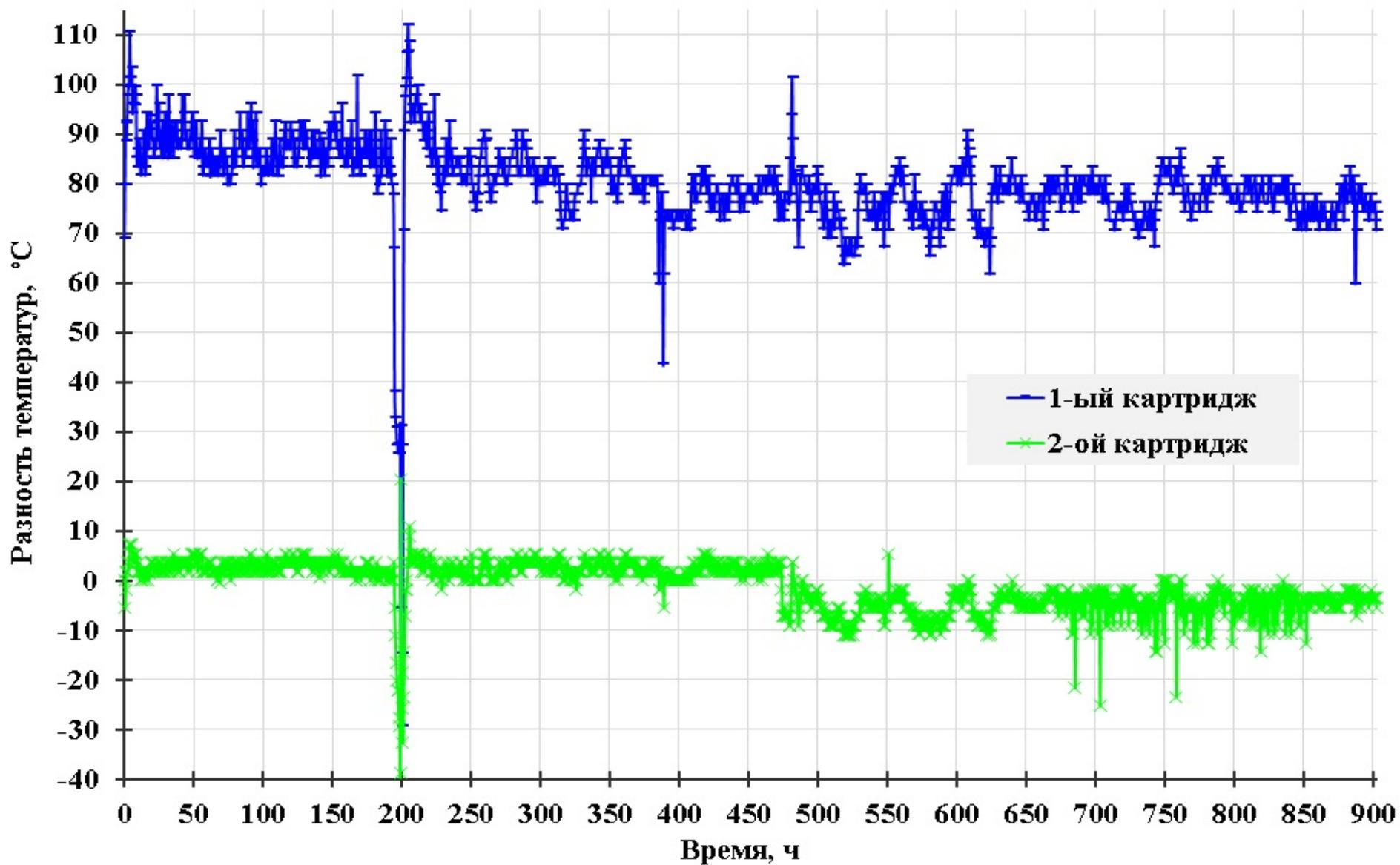


Рис. 4.11. Разности выходных и входных температур газа в слоях катализатора в ходе ресурсных испытаний.

Видно, что в первом по ходу газа слое катализатора в первой половине испытательного периода наблюдается постепенное снижение разности температур, что свидетельствует о некотором уменьшении активности катализатора. Однако во второй половине испытаний эта разность стабилизируется и дальнейшего падения активности не наблюдается.

Заметно отличающаяся картина наблюдается для второго слоя катализатора. Если в первой половине экспериментального периода там наблюдалась устойчивая положительная разность температур, то в середине испытаний произошло резкое падение температур на выходе из этого слоя.

Принципиально понижение выходной температуры ниже входной возможно за счет теплотерь в окружающую среду, но в любом случае это свидетельствует о снижении активности катализатора. Особо обращает на себя внимание тот факт, что изменение активности в этом случае носит не постепенный, а ступенчатый характер (плато – скачок вниз – плато), что нехарактерно для типичной картины дезактивации катализатора.

По степени превращения диоксида серы во времени (рис. 4.12) наблюдается довольно большой разброс данных, связанный с колебаниями внешних параметров (температура, расход, концентрация SO_2) исходного газа, что существенно осложняет анализ результатов, однако, в целом наблюдается некоторый тренд к снижению конверсии во времени.

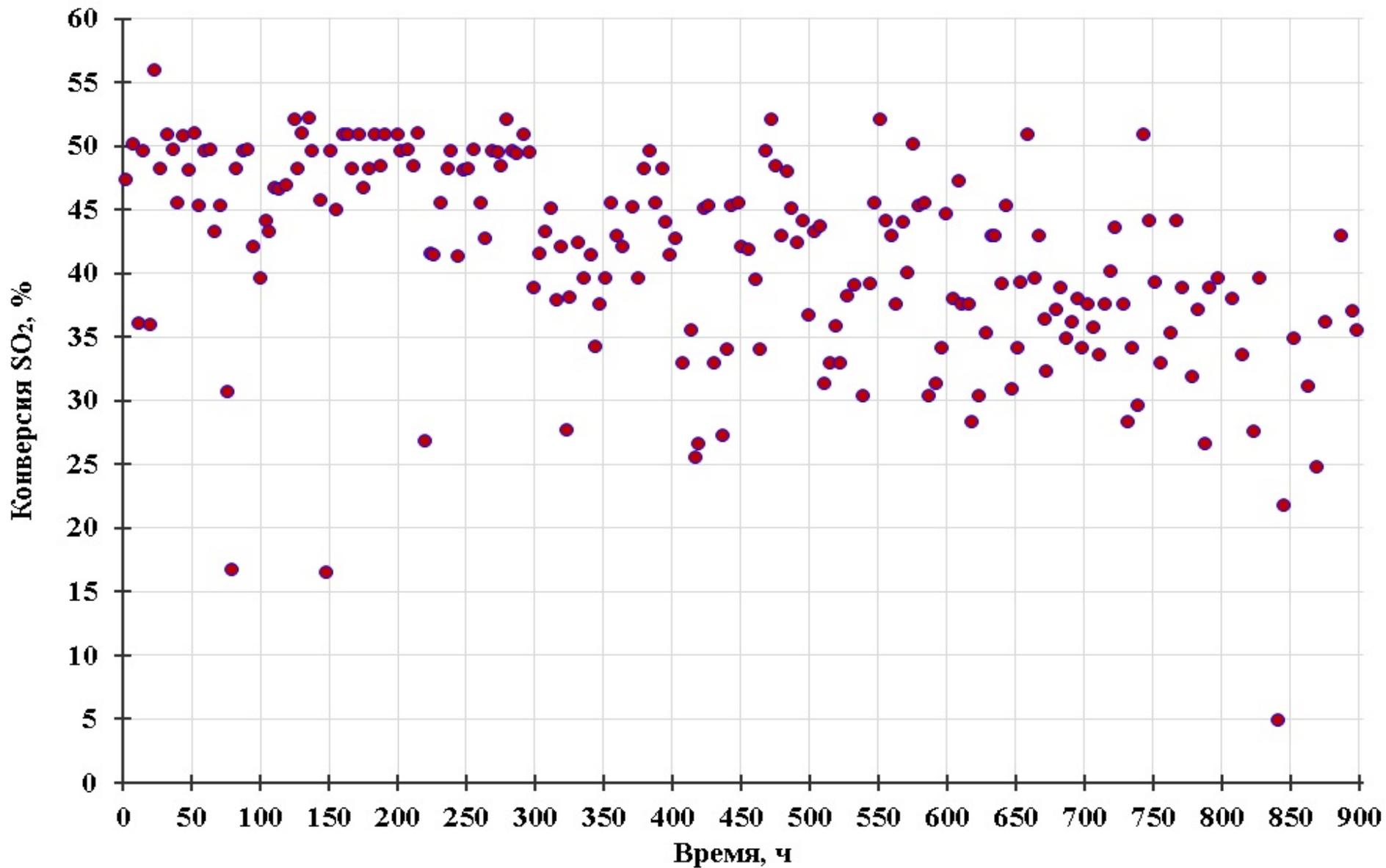


Рис. 4.12. Изменение конверсии диоксида серы в ходе проведенных пилотных испытаний.

4.2.3 Повторное определение температуры «зажигания» катализатора и варьирование расхода газовой смеси.

Для более точного сопоставления свойств катализатора до и после ресурсного пробега были проведены дополнительные эксперименты на пилотной установке.

На рис. 4.13 представлена сравнительная зависимость конверсии диоксида серы от расхода газа при исходной температуре газа $\approx 410^\circ\text{C}$. Видно, что после ресурсных испытаний наблюдаемая общая активность катализатора в реакторе заметно ниже, чем в начале испытаний.

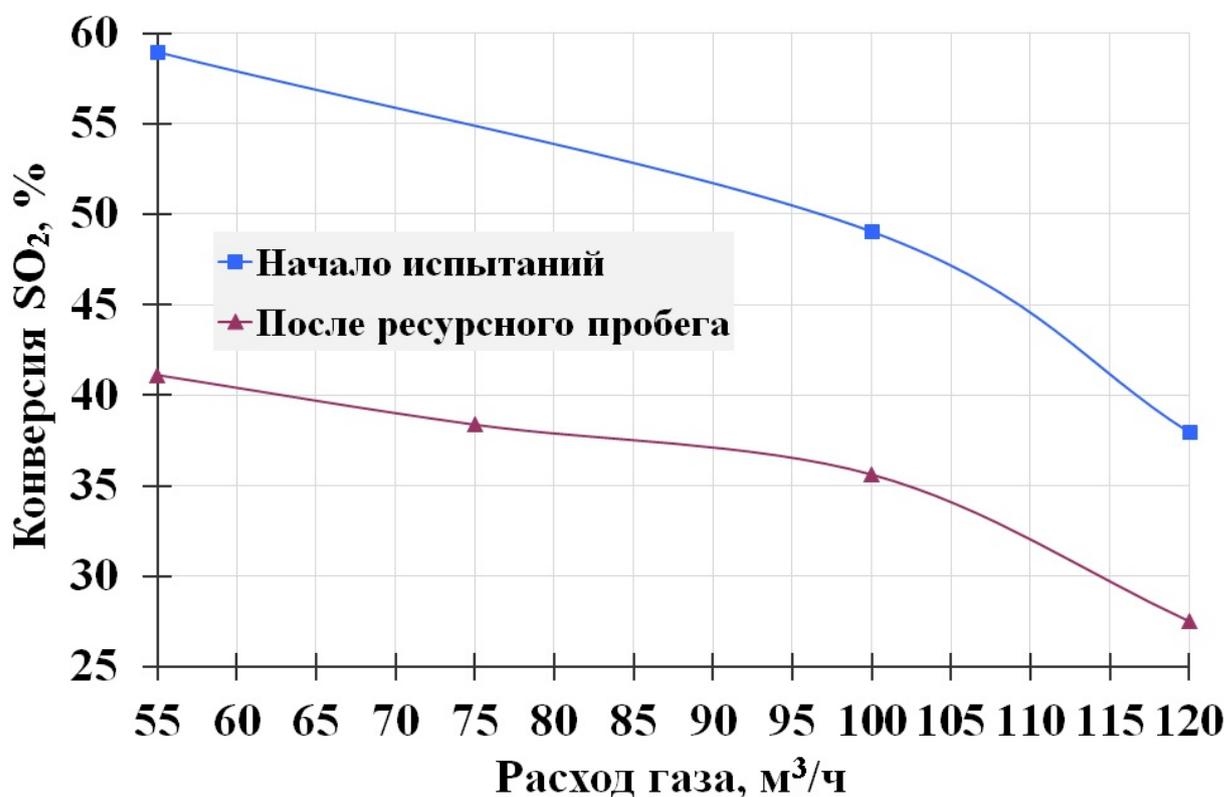


Рис. 4.13. Средняя конверсия диоксида серы в пилотном реакторе в зависимости от расхода газа в начале и конце пилотных испытаний.

На рис. 4.14 показана температурная кривая «зажигания» катализатора, которая была получена при повторном прогреве реактора после завершения ресурсного пробега катализатора. Видно, что температура «зажигания» прошедшего ресурсные испытания катализатора наблюдается на уровне

около 380°C, что с хорошей точностью соответствует показателю, полученному на свежем катализаторе в начале пилотных испытаний. Это говорит о том, что каталитические свойства стекловолочнистого катализатора, определяющего низкотемпературную активность комбинированной каталитической системы, в ходе испытаний существенно не изменились.

Таким образом, можно сделать вывод, что снижение общей активности катализатора в реакторе может быть связано с дезактивацией ванадиевого катализатора, а также с ухудшением доступа реагентов к поверхности катализаторов. Это предположение было подтверждено после вскрытия реактора и осмотра каталитических картриджей.

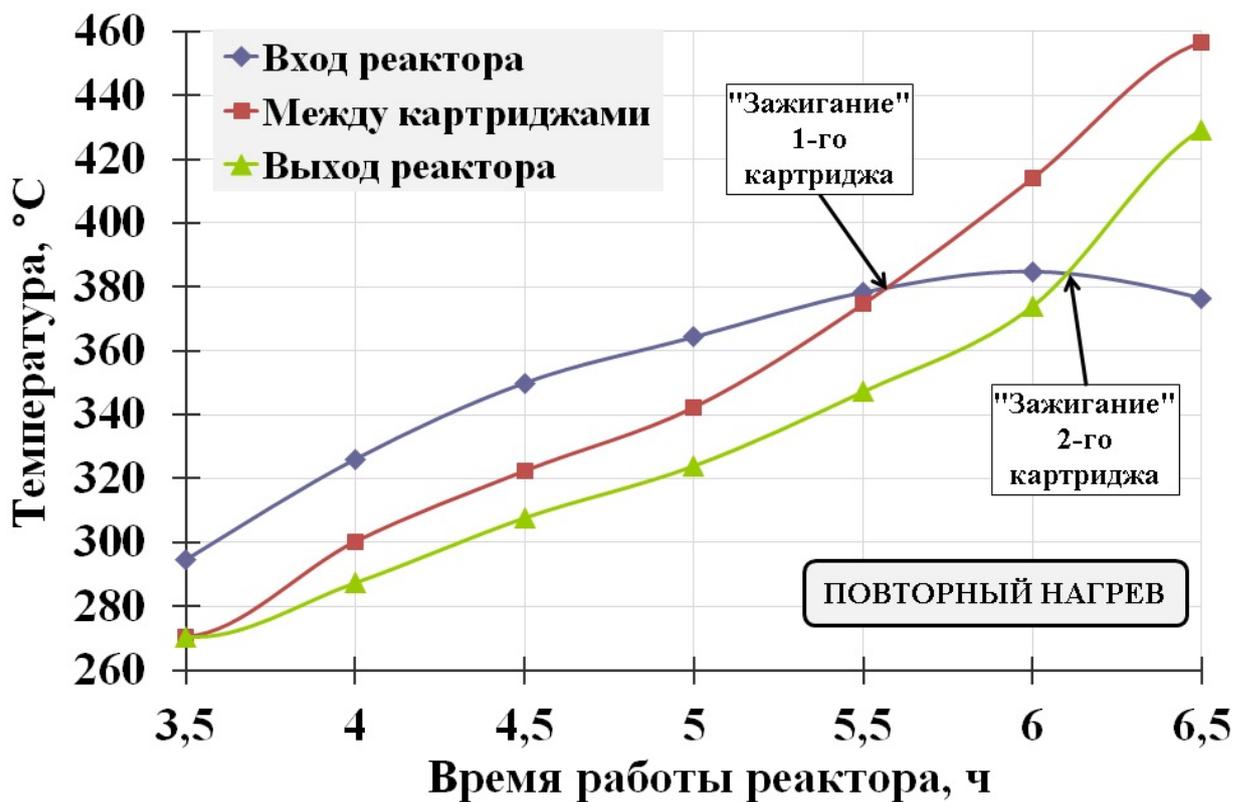


Рис. 4.14. Изменение температуры в пилотном реакторе при повторном нагреве после ресурсных испытаний.

4.2.4 Визуальный осмотр извлеченных отработанных каталитических картриджей.

На рис. 4.15 и 4.16 представлен внешний вид большого верхнего (первого по ходу движения газа) и малого нижнего (второго по ходу движения газа) каталитических картриджей, извлеченных из реактора после проведения пилотных испытаний.

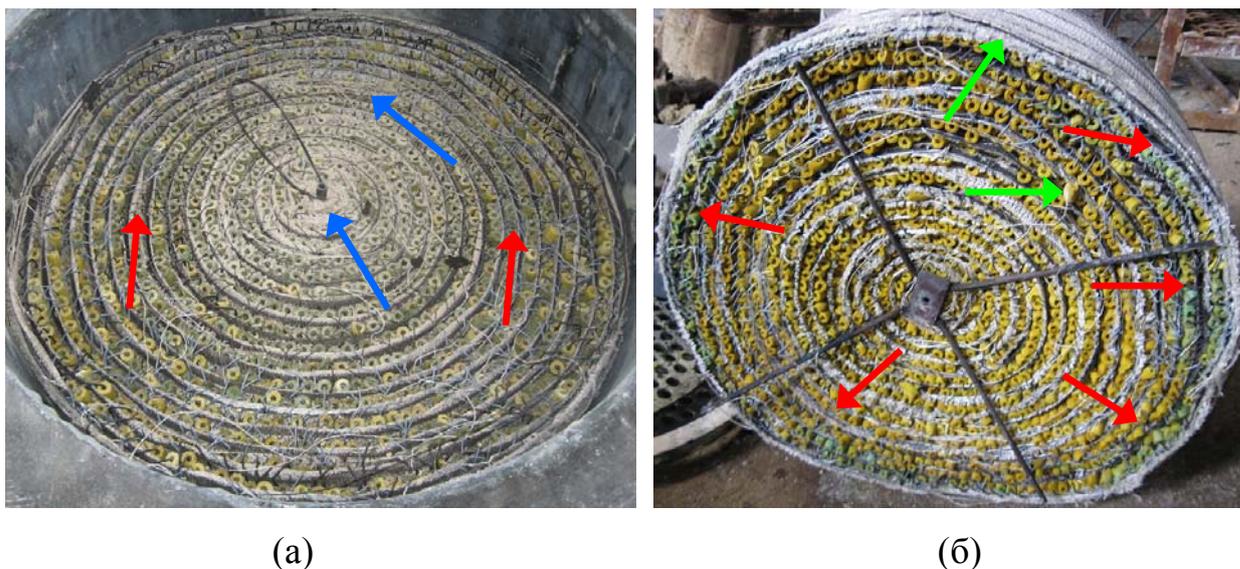


Рис. 4.15. Внешний вид большого (первого по ходу движения газа) каталитического картриджа после ресурсного пробега: (а) – входная (верхняя) поверхность, (б) – выходная (нижняя) поверхность. Красными стрелками показаны области дезактивации, зелеными – зоны разрушения, а синими – области загрязнения ванадиевого катализатора.

Путем визуального осмотра установлено, что в некоторых областях картриджей (показаны красными стрелками на рис. 4.15 и 4.16), ванадиевый катализатор изменил цвет с темно-желтого на сине-зеленый, характерный для низкотемпературной дезактивации, когда каталитически активная пятиокись ванадия переходит в каталитически неактивный кристаллический оксид V_2O_4 . Видно, что такие зоны расположены равномерно по периферии картриджей и локально по их радиусу – там, где во время работы реактора наблюдаются минимальные температуры из-за потерь тепла в окружающую

среду. Таким образом, области с сине-зеленой окраской представляют собой зоны дезактивации ванадиевого катализатора, за счет которых происходило снижение общей активности каталитических картриджей в ходе испытаний на пилотной установке.

Кроме того, на верхних поверхностях картриджей были обнаружены локальные загрязнения (показаны синими стрелками на рис. 4.15(a) и 4.16). Для большого картриджа это была пыль, появившаяся в результате истирания кускового кварца, загруженного в верхнюю часть пилотного реактора для обеспечения равномерного распределения реакционного газа по сечению реактора. Для малого картриджа это были куски минеральной ваты, использованной в целях его теплоизоляции. Не исключено, что кварцевая пыль и куски минеральной ваты могли частично блокировать поверхность катализатора, понизив тем самым его активность.

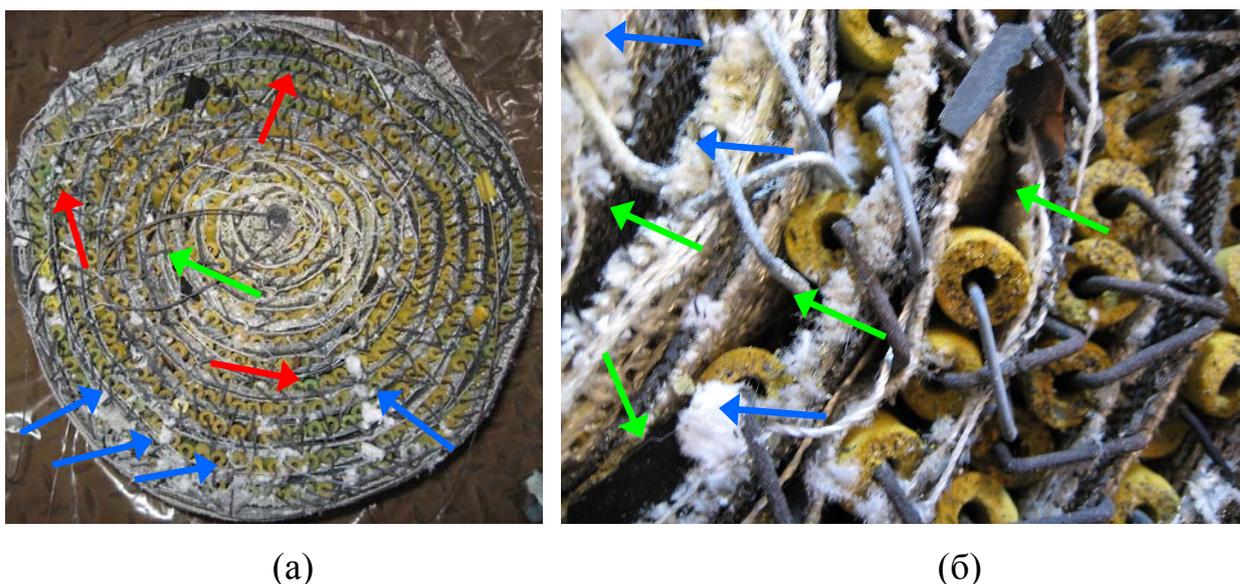


Рис. 4.16. Внешний вид малого (второго по ходу движения газа) каталитического картриджа после ресурсного пробега: (а) – входная (верхняя) поверхность полностью, (б) – часть входной (верхней) поверхности укрупненно. Красными стрелками показаны области дезактивации, зелеными – зоны разрушения, а синими – области загрязнения ванадиевого катализатора.

Вдобавок было выявлено частичное разрушение стальных проволочек, на которых крепились гранулы ванадиевого катализатора. Вероятно, это обусловлено коррозионным воздействием высокотемпературной агрессивной реакционной среды. Однако, учитывая вышеупомянутое скачкообразное падение активности катализатора в малом картридже в середине испытаний (рис. 4.10), можно также предположить, что разрушение проволочек могло произойти в результате совместного постоянного действия высокой температуры и разового действия какого-то иного внешнего фактора, например, гидравлического удара – резкого скачка давления в газовом тракте по неизвестным технологическим причинам.

В результате гранулы частично высыпались из картриджа, образовав места (показаны зелеными стрелками на рис. 4.15(б) и 4.16(б)), где отсутствует ванадиевый катализатор и нарушена пространственная однородность картриджа. Эти факторы также могли негативно отразиться на активности ванадиевого и стекловолоконистого катализаторов в картриджах.

Необходимо отметить, что загрязнение и частичное нарушение геометрической однородности картриджей не носят критического характера. Это подтверждается данными по гидравлическому сопротивлению пилотного реактора до и после ресурсного тестирования катализатора, которые практически не отличаются (рис. 4.17).

Таким образом, можно предположить, что наблюдаемое в ходе ресурсного испытания снижение активности каталитических картриджей вызвано частными техническими причинами (неоптимальность структуры блоков в плане теплопотерь, неудачный выбор второстепенных материалов для газораспределяющей насадки и опорных проволочек), адекватный учет которых в дальнейшем позволит избежать такого снижения эффективности работы катализатора.

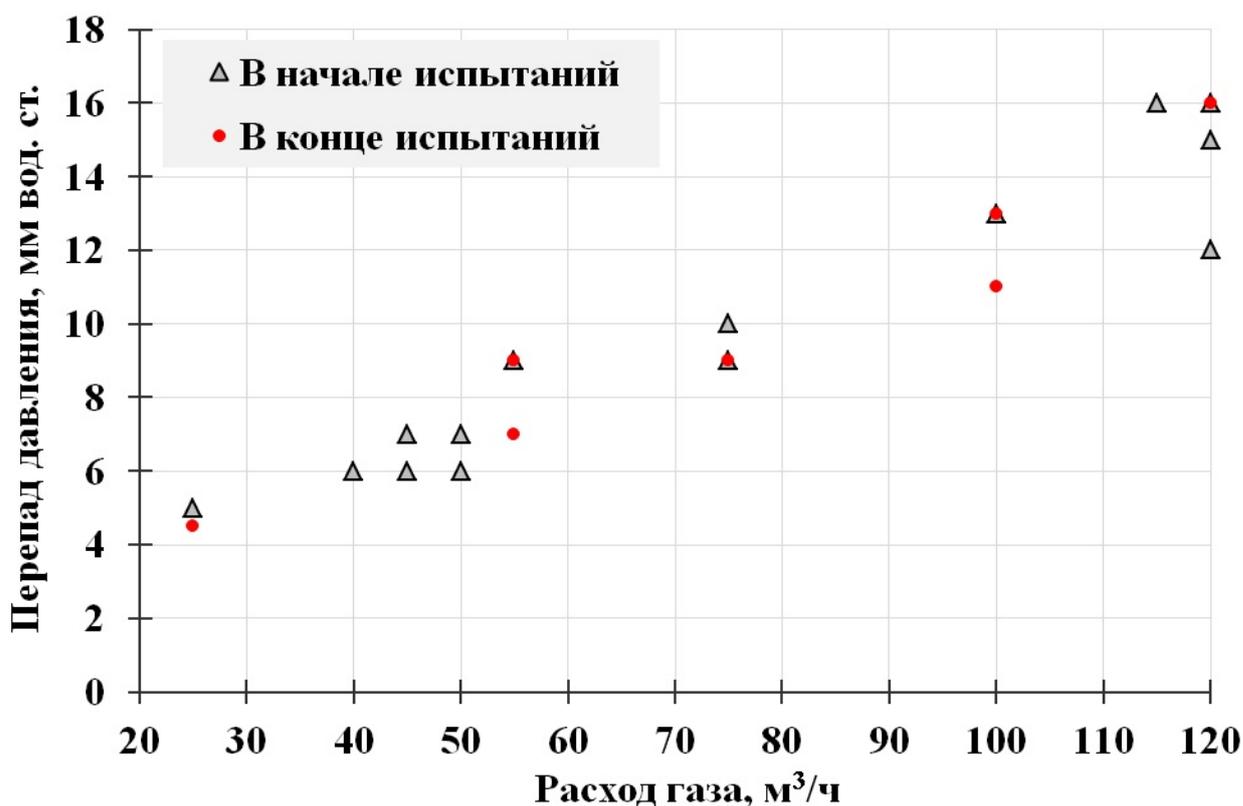


Рис. 4.17. Гидравлическое сопротивление пилотного реактора в зависимости от расхода газа до и после ресурсных испытаний.

4.2.5 Изменение активности ванадиевого катализатора в результате пилотных испытаний.

Дополнительные лабораторные исследования образцов ИК-1-6 из пилотного реактора и их сопоставление с активностью свежего катализатора (см. подробно в Главе 2, пункт 2.9) подтвердили высказанную ранее гипотезу о том, что наблюдаемое в пилотных экспериментах снижение активности комбинированных каталитических картриджей связано с дезактивацией ванадиевого катализатора. Эта дезактивация наиболее сильно проявляется в области низких температур в пилотном реакторе (у внешних краёв каталитических картриджей).

4.3 Выводы по пилотным испытаниям Pt/Zr-СВК.

Полученные экспериментальные результаты полностью подтверждают высказанную ранее гипотезу о том, что наблюдаемое в пилотных экспериментах падение активности комбинированных каталитических картриджей связано с дезактивацией ванадиевого катализатора, которая наиболее сильно проявляется в области низких температур (у внешних краёв каталитических картриджей пилотного реактора), тогда как Pt/Zr-СВК не снижает свою активность и демонстрирует стабильную работу.

Полученные результаты позволяют рекомендовать использование подобного реактора в составе перспективных компактных установок с целью производства SO₃ для кондиционирования дымовых газов на угольных теплоэлектростанциях. В частности, в ходе пилотных испытаний была подтверждена возможность достижения запланированной производительности пилотного реактора по SO₃ в объеме более 3 м³/ч, что достаточно для кондиционирования дымовых газов стандартного угольного энергоблока мощностью 100 МВт.

Результаты работ по данному разделу изложены в публикациях [100, 103-107].

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ.

1. Степень окисления SO_2 в SO_3 на Pt/Zr-СВК растет с уменьшением общего содержания Pt от 0,1 до 0,01% масс., а каталитическую активность Pt/Zr-СВК в этой реакции определяют мелкодисперсные частично заряженные кластеры $\text{Pt}^{\delta+}$ размером менее 1 нм, локализованные в объеме стекловолокон.

2. Температурный диапазон эффективной работы Pt/Zr-СВК в процессе окисления SO_2 в SO_3 составляет 350-650°C, при этом его активность в области до 400°C на 5-10% превышает активность ванадиевого катализатора ИК-1-6. Эксплуатация Pt/Zr-СВК при высоких температурах (>700°C) приводит к частичной или полной дезактивации за счет спекания активных кластеров Pt в каталитически не активные крупные (10-30 нм) металлические частицы.

3. При окислении CO в CO_2 Pt/Zr-СВК проявляет высокую активность (конверсия до 100% в диапазоне температур 250-300°C) и высокую стойкость к дезактивации в присутствии значительных количеств SO_2 (до 10% об.).

4. Сорбционная емкость Pt/Zr-СВК по SO_2 составляет до 20% масс., причем обязательным условием сорбции является присутствие O_2 либо в структуре стеклоткани, либо в газовой смеси.

5. Скорость реакций окисления SO_2 и CO хорошо описывается линейными по концентрациям реагентов кинетическими уравнениями, с учетом обратимости в реакции окисления SO_2 ; окисление SO_2 и CO на Pt/Zr-СВК происходит через их взаимодействие с O_2 , хемосорбированным в объеме стекловолокна.

6. Предложенная модификация процесса окисления SO_2 в SO_3 для адиабатических контактных аппаратов действующих серно кислотных установок путем частичной замены ванадиевого катализатора на Pt/Zr-СВК позволяет:

- при размещении Pt/Zr-СВК на входе в первый слой катализатора снизить входные температуры газа в этот слой до $\approx 350^\circ\text{C}$ и тем самым

повысить допустимое содержание SO_2 в исходном газе до 18-19% об., обеспечивающее повышение производительности таких установок до 1,5-2 раз с минимальными капитальными затратами;

- при размещении Pt/Zr-СВК в последнем слое катализатора – снизить температуру реакции до $\approx 350^\circ\text{C}$, создавая благоприятные с точки зрения равновесия реакции условия для повышения конверсии SO_2 до 99,84% и снижения выбросов SO_2 с хвостовыми газами более чем в 6 раз.

7. Организация реверс-процесса окисления SO_2 в SO_3 для переработки отходящих металлургических газов, содержащих до 2% CO, с предложенным расположением дополнительных слоев Pt/Zr-СВК позволяет:

- понизить максимальную температуру в зоне окисления SO_2 за счет предварительного окисления CO на Pt/Zr-СВК при температурах ниже температуры начала окисления SO_2 на V_2O_5 -катализаторе и тем самым устранить негативное влияние CO на эффективность очистки газов от SO_2 ;

- улучшить стабильность и управляемость процесса в целом в условиях колебаний исходной концентрации CO.

8. Оптимальным вариантом производства SO_3 для процесса кондиционирования дымовых газов ТЭС является окисление SO_2 на Pt/Zr-СВК в отдельном реакторе. По сравнению с альтернативными технологиями кондиционирования предложенная схема позволяет сократить капитальные расходы более чем в 10 раз, эксплуатационные – более чем в 1,5 раза.

Долгосрочные пилотные испытания компактного аппарата для локального производства небольших объемов SO_3 (до 10-20 $\text{м}^3/\text{ч}$) с использованием Pt/Zr-СВК на реальных газах сжигания элементарной серы показали полное отсутствие дезактивации Pt/Zr-СВК после 1000 часов эксплуатации. Созданный на основе Pt/Zr-СВК пилотный реактор обеспечивал устойчивое производство SO_3 в объеме более 3 $\text{м}^3/\text{ч}$, что достаточно для кондиционирования дымовых газов стандартного угольного энергоблока мощностью 100 МВт.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ И ИНТЕРНЕТ-ИСТОЧНИКОВ.

1. Бесков В.С. Общая химическая технология: Учебник для ВУЗов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2005. – 452 с.
2. Кутепов А.М., Бондарева Т.И., Беренгартен М.Г. Общая химическая технология: учеб. для техн. ВУЗов. – М.: Высшая школа, 1990. – 520 с.
3. ICIS PentaSul. Sulphur and Sulphuric Acid Market. Report for 2009 Year. http://www.icis.com/staticpages/sulphur_sulphuric_acid_lp.htm.
4. Академия конъюнктуры промышленных рынков. Отраслевой обзор «Рынок серной кислоты в России». Дата выхода – 01.10.2010. http://www.newchemistry.ru/letter.php?n_id=7480.
5. Московская Международная Конференция «Серная кислота 2006», 8 декабря 2006. Обзорная информация. <http://www.creon-online.ru/?ID=464216&EID=50>.
6. Сиденко О.М. Ситуация с производством серной кислоты в мире и в России // *Мир серы, N, P и K*. – 2004. – № 3. – С. 3-5.
7. II Московская Международная Конференция «Сера и серная кислота 2007», 17 декабря 2007. Обзорная информация. <http://www.creon-online.ru/?ID=464216&EID=98>.
8. Соколов Р.С. Химическая технология. – М.: Гуманитарный издательский центр ВЛАДОС, 2000. – Т. 1: Химическое производство в антропогенной деятельности. Основные вопросы химической технологии. Производство неорганических веществ. – 368 с.
9. Исследовательская группа «Инфолайн», отчет «Обзор рынка серной кислоты в России / СНГ». Дата выхода май – 2010. <http://www.infomine.ru/catalog.php?id=90&cat=17>.
10. Амелин А. Г. Технология серной кислоты. – М.: Химия, 1983. – 360 с.
11. Matros Yu.Sh, Bunimovich G.A. Reverse-flow operation in fixed bed catalytic reactors // *Catalysis Reviews - Science and Engineering*. – 1996. – V. 38. – № 1. – P. 1–68.

12. Матрос Ю.Ш. Нестационарные процессы в каталитических реакторах. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1982. – 258 с.
13. Матрос Ю.Ш. Каталитические процессы в нестационарных условиях. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1987. – 229 с.
14. Матрос Ю.Ш., Носков А.С., Чумаченко В.А. Каталитическое обезвреживание отходящих газов промышленных производств. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1991. – 224 с.
15. Муратов Р. Возвращение угля // *Эксперт Казахстан*. – 2004. – №16 (18). http://expert.ru/kazakhstan/2004/16/16ka-k07coal_57987/.
16. Градецкий А., Митрова Т., Сальников В. Новый ГОЭЛРО // *Энергия промышленного роста*. – 2007. – №1-2 (13). <http://www.epr-magazine.ru/prompolitics/maintheme/goelro/>.
17. Бизнес-справочник. Обзор рынков. Угольная промышленность. // *Интернет-портал «Russian Business»*. – 2007. <http://www.rb.ru/biz/markets/show/90/>.
18. Кизильштейн Л.Я. Следы угольной энергетики // *Наука и жизнь*. – 2008. – №5. <http://www.nkj.ru/archive/articles/13906/>.
19. События. Энергетика в мире. Выработка электроэнергии на угле // *Интернет-портал «Развитие промышленности и энергетики России» Экспертного клуба промышленности и энергетики*. – 2007. <http://timeline.minpromrf.ru/events/energo/?id=1130>.
20. World energy Outlook 2007 // *International Energy Agency*. – 2007. http://esco-ecosys.narod.ru/2008_2/art159.pdf.
21. Zykov A. M., Chekanov G. S. Reducing emissions of fly ash at thermal power plants with electrostatic precipitators // *Applied Energy: Russian Journal of Flue, Power and Heat systems*. – 1997. – V.35. – № 5. – P. 28-35.
22. Горная энциклопедия в 5 т. под ред. Козловского Е.А. Том 2: Геосферы-Кенай. – М.: Советская энциклопедия, 1986. – 576 с.
23. Химическая энциклопедия в 5 т. под ред. Кнунянц И.Л. Том 2: Даффа реакция - Меди сульфат. – М.: Большая Российская энциклопедия, 1990. – 671 с.

24. Балабеков О. С., Балтабаев Л. Ш. Очистка газов в химической промышленности. – М.: Химия, 1991. – 256 с.
25. Носков А. С., Савинкина М. А., Анищенко Л. Я. Воздействие ТЭС на окружающую среду и способы снижения наносимого ущерба. – Новосибирск: ГПНТБ СО АН СССР, 1990. – 185 с.
26. Zykov A. M., Kolchin K. I., Glebov V. P., Makhotin N. P., Kononov V. K. Increasing the Efficiency of ESPs at a Russian Power Plant Burning Low-sulfur Coals // Combined Power Plant Air Pollutant Control Mega Symposium. – Washington, D.C. – May 19-22, 2003.
27. S. Shanthakumar, D.N. Singh, R.C. Phadke. Flue gas conditioning for reducing suspended particulate matter from thermal power stations // *Progress in Energy and Combustion Science*. – 2008. – V. 34. – № 6. – P. 685-695.
28. Пат. 3665676 США. Method of and apparatus for chemically conditioning a particle-laden gas stream. John L McKeven. Заявл. 12.11.1970. Оpubл. 30.05.1972.
29. Пат. 3722178 США. Sulfur trioxide vapor for dust conditioning. Harold H. Aaland, James L. Ma. Заявл. 24.06.1971. Оpubл. 27.03.1973.
30. Пат. 4058372 США. Flue gas conditioning with spiking gas containing sulfur trioxide. George B. Delamater. Заявл. 22.06.1976. Оpubл. 15.11.1977.
31. Пат. 5011516 США. Catalytic oxidation of SO₂ to SO₃ in the presence of fly ash. Ralph A. Altman, John P. Gooch, Edward B. Dismukes. Заявл. 06.11.1989. Оpubл. 30.04.1991.
32. Пат. 5196038 США. Flue gas conditioning system. Robert A. Wright. Заявл. 24.07.1992. Оpubл. 23.03.1993.
33. Пат. 5240470 США. In-duct flue gas conditioning system. Robert A. Wright. Заявл. 01.07.1992. Оpubл. 31.08.1993.
34. Пат. 5244642 США. Method for conditioning flue gas. William G. Hankins, Burton Brooks, John C. Chittenden, William B. Sheats, Patrick J. Bader. Заявл. 18.06.1992. Оpubл. 14.09.1993.

35. Пат. 5261931 США. Flue gas conditioning system. Robert A. Wright. Заявл. 14.09.1992. Оpubл. 16.11.1993.
36. Пат. 5288303 США. Flue gas conditioning system. David L. Woracek, Robert A. Wright. Заявл. 07.04.1992. Оpubл. 22.02.1994.
37. Пат. 5320052 США. Catalytic sulfur trioxide flue gas conditioning. Felix E. Спокоуну, Henry V. Krigmont, Everett L. Coe Jr., Barry A. Whyte, Po L. Chien. Заявл. 01.03.1993. Оpubл. 14.06.1994.
38. Пат. 5350441 США. Flue gas conditioning system. Robert A. Wright. Заявл. 22.03.1993. Оpubл. 27.09.1994.
39. Пат. 5356597 США. In-duct flue gas conditioning system. Robert A. Wright, George R. Dennis. Заявл. 30.07.1992. Оpubл. 18.10.1994.
40. Пат. 5524557 США. Catalytic sulfur trioxide flue gas conditioning. Felix E. Спокоуну. Заявл. 05.12.1994. Оpubл. 11.06.1996.
41. Пат. 5538539 США. Catalytic sulfur trioxide flue gas conditioning. Felix E. Спокоуну, Vincent F. Middleton. Заявл. 20.01.1995. Оpubл. 23.07.1996.
42. Пат. 5540755 США. Catalytic sulfur trioxide flue gas conditioning. Felix E. Спокоуну, Vincent F. Middleton. Заявл. 12.09.1995. Оpubл. 30.07.1996.
43. Пат. 5547495 США. Flue gas conditioning system. Robert A. Wright. Заявл. 13.05.1994. Оpubл. 20.08.1996.
44. Пат. 5582802 США. Catalytic sulfur trioxide flue gas conditioning. Felix E. Спокоуну, Henry V. Krigmont. Заявл. 05.07.1994. Оpubл. 10.12.1996.
45. Пат. 2071387 РФ. Способ улавливания золы из дымовых газов котельных установок. Аверин А.А., Кудрявцев Н.Ю., Усов А.В., Лысенко Ю.Е. Заявл. 29.11.1993. Оpubл. 10.01.1997.
46. Пат. 5665142 США. Flue gas conditioning system and method using native SO₂ feedstock. Robert A. Wright. Заявл. 19.11.1996. Оpubл. 09.09.1997.
47. Пат. 5678493 США. Boiler flue gas conditioning system. Wilson Eugene Kelley, Robert A. Wright. Заявл. 07.08.1995. Оpubл. 21.10.1997.

48. Патент 2094099 РФ. Способ химического кондиционирования дымовых газов. Кропп Л.И., Носков А.С., Зыков А.М., Загоруйко А.Н., Балыкин А.В., Мокринский В.В. Заявл. 08.06.1995. Оpubл. 27.10.1997.
49. Заявка 20030143501 США. Method and apparatus for sulfur trioxide flue gas conditioning. James J. Ferrigan. Заявл. 16.01.2003. Оpubл. 31.07.2003.
50. Боресков Г.К. Катализ в производстве серной кислоты. – М.: Госхимиздат, 1954. – 348 с.
51. Соловьев Ю.И. История химии: Развитие химии с древнейших времен до конца XIX в. – М.: Просвещение, 1983. – 368 с.
52. Большая советская энциклопедия в 30 т. Том 23: Сафлор – Соан – М.: Советская энциклопедия. 1976. – 640 с.
53. Амелин А.Г., Яшке Е.В. Производство серной кислоты. – М.: «Высшая школа», 1980. – 245 с.
54. Кузнецов Д.А. Производство серной кислоты. – М.: «Высшая школа», 1968. – 296 с.
55. Василев Б.Т., Отвагина М. И. Технология серной кислоты. – М.: Химия, 1985. – 384 с.
56. Химическая энциклопедия в 5 т. под ред. Зефирова Н.С. Том 4: Полимерные - Трипсин. – М.: Большая Российская энциклопедия, 1995. – 639 с.
57. Слинько М.Г. К истории становления производства серы и ванадиевого катализатора окисления SO_2 в SO_3 // *Химическая промышленность*. – 1999. – № 9. – С. 597-604.
58. Сайт Института Катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, раздел «К 100-летию со дня рождения академика Георгия Константиновича Борескова». http://www.catalysis.ru/block/?print_version=yes&ID=1&ELEMENT_ID=1405.
59. Малин К.М. Справочник сернокислотчика. – М.: «Химия», 1971. – 744 с.
60. Мухленов И.П., Добкина Е.И., Дерюжкина В.И., Сороко В.Е. Технология катализаторов. – Л.: Химия, 1989. – 272 с.

61. Деловой портал Новосибирской области, раздел «Экономика», инвестиционный проект «Катализаторы ИК-1-6М». <http://economy.newsib.ru/invest/projects/2120/>.

62. Сайт ЗАО «Самарский завод катализаторов», раздел «Катализаторы окисления сернистого газа». <http://szk-samara.ru/product/ser/>.

63. Сайт ООО «Щелковский катализаторный завод», раздел «Продукция». http://factory-c.ru/produkcziya.html#pr_7.

64. Лаврищева С.А., Добкина Е.И., Нефедова Л.А. Серноокислотные катализаторы: История и направления развития // *Вестник ИНЖЭКОНа. Серия: Технические науки.* – 2009. – № 8. – С. 135-140.

65. Сайт компании Haldor Topsoe, раздел «Катализаторы Топсе». http://www.topsoe.ru/catalysts/catalyst_portfolio_ru.aspx.

66. Ванчурин В.И., Кабанов А.Н., Беспалов А.В. Блочный ванадиевый катализатор сотовой структуры для окисления диоксида серы. Приготовление и перспективы использования // *Химическая промышленность.* – 2000. – № 9. – С. 33-37.

67. Беспалов А.В., Бровкин А.Ю., Ванчурин В.И., Демин В.В., Бесков В.С. Термообработка блочного ванадиевого катализатора сотовой структуры для окисления диоксида серы // *Катализ в промышленности.* – 2001. – № 2. – С. 32-35.

68. Бесков В.С., Ванчурин В.И. Крупноформатный блочно-зернистый катализатор окисления диоксида серы // *Каталитический бюллетень Научного совета по катализу ОХНМ РАН.* – 2003. – № 26. http://www.catalysis.ru/block/index.php?ID=1&SECTION_ID=646.

69. Ванчурин В.И., Бесков В.С., Тауасаров Б.Р. Блочно-зернистый катализатор для окисления диоксида серы // *Катализ в промышленности.* – 2004. – № 3. – С. 45-48.

70. Мухленов А.П., Авербух А.Я., Кузнецов Д.А., Амелин А.Г., Тумаркина А.С., Фурмер И.Э. Общая химическая технология. Часть 2. Важнейшие химические производства. – М.: Высшая школа, 1977. – 288 с.

71. Безруков И. Я., Кляйн С. Э., Набойченко С. С. Проблемы и способы переработки отработанных ванадиевых катализаторов сернокислотного производства // *Горный журнал*. – 1997. – № 11-12. – С. 244-249.

72. Жарский И.М., Орехова С.Е., Курило И.И. Использование электрохимического метода для переработки дезактивированных ванадиевых катализаторов // Международная научно-практическая конференция «Теория и практика современных электрохимических производств». – Санкт-Петербург, Россия. – 10-12 ноября, 2010. – С. 20-21.

73. Исследовательская группа «Инфомайн», отчет «Обзор рынка промышленных катализаторов в России». Дата выхода – август 2010. <http://www.infomine.ru/catalog.php?id=171&cat=27>.

74. Пат. 4978649 США. Porous carbonaceous material. Vitaly F. Surovikin, Georgy V. Plaxin, Vladimir A Semikolenov., Vladimir A. Likholobov, Ilona J. Tiunova. Заявл. 19.04.1989. Оpubл. 18.12.1990.

75. Авторское свидетельство СССР № 1706690. Пористый углеродный материал. Суrowикин В.Ф., Плаксин Г.В., Семиколенов В.А., Лихолобов В.А., Ермаков Ю.И. Заявл. 19.04.1988, Оpubл. 23.01.1992.

76. Пат. 3189563 США. Open mesh glass fabric supported catalyst. Hauer Anna P. Заявл. 01.12.1960. Оpubл. 15.06.1965.

77. Пат. 3804647 США. Porous glass supports for automotive emissions control catalysts. Thomas H. Elmer, Richard E. Tischer Заявл. 15.12.1971. Оpubл. 16.04.1974.

78. Пат. 2069584 РФ. Катализатор для химических процессов, например, для конверсии аммиака, окисления углеводородов, диоксида серы, очистки выхлопных газов. Барелко В.В., Хальзов П.И., Звягин В.Н., Онищенко В.Я. Заявл. 24.11.1994. Оpubл. 27.11.1996.

79. Пат. 2143948 РФ. Носитель и катализатор для гетерогенных реакций. Барелко В.В., Бальжинимаев Б.С., Кильдяшев С.П., Макаренко М.Г., Чумаченко В.А. Заявл. 02.11.1998. Оpubл. 10.01.2000.

80. Барелко В.В., Юранов И.А., Черашев А.Ф., Хрущ А.П., Матышак В.А., Хоменко Т.И., Сильченкова О.Н., Крылов О.В. Каталитические системы на основе стекловолокнистых аморфных матриц, допированных металлами и их оксидами в реакции восстановления оксидов азота // *Доклады Академии Наук.* – 1998. – Т. 361. – № 4. – С. 485-488.

81. Kiwi-Minsker L., Yuranov I., Siebenhaar B., Renken A. Glass fiber catalysts for total oxidation of CO and hydrocarbons in waste gases // *Catalysis Today.* – 1999. – V. 54. – № 1. – P. 39-46.

82. Симонова Л.Г., Барелко В.В., Лапина О.Б., Паукштис Е.А., Терских В.В., Зайковский В.И., Бальжинимаев Б.С. Катализаторы на основе стекловолокнистых носителей. I. Физико-химические свойства кремнеземных стекловолокнистых носителей // *Кинетика и катализ.* – 2001. – Т. 42. – № 5. – С. 762-772.

83. Симонова Л.Г., Барелко В.В., Паукштис Е.А., Лапина О.Б., Терских В.В., Зайковский В.И., Бальжинимаев Б.С. Катализаторы на основе стекловолокнистых носителей. II. Физико-химические свойства алюмоборсиликатных стекловолокнистых носителей // *Кинетика и катализ.* – 2001. – Т. 42. – № 6. – С. 907-916.

84. Симонова Л.Г., Барелко В.В., Токтарев А.В., Зайковский В.И., Бухтияров В.И., Каичев В.В., Бальжинимаев Б.С. Катализаторы на основе стекловолокнистых носителей. III. Свойства нанесенных металлов (Pt, Pd) по данным электронной микроскопии и РФЭС // *Кинетика и катализ.* – 2001. – Т. 42. – № 6. – С. 917-927.

85. Симонова Л.Г., Барелко В.В., Токтарев А.В., Черашев А.Ф., Чумаченко В.А., Бальжинимаев Б.С. Катализаторы на основе стекловолокнистых носителей. IV. Исследования Pt-катализаторов на основе стеклотканых носителей в реакциях окисления углеводородов (пропан, н-бутан) и диоксида серы // *Кинетика и катализ.* – 2002. – Т. 43. – № 1. – С. 67-73.

86. Balzhinimaev B.S., Simonova L.G., Barelko V.V., Toktarev A.V., Zaikovskii V.I., Chumachenko V.A. Pt-containing catalysts on a base of woven glass fiber support: a new alternative for traditional vanadium catalysts in SO₂ oxidation process // *Chemical Engineering Journal*. – 2003. – V. 91. – № 2-3. – P. 175-179.

87. Бальжинимаев Б.С., Симонова Л.Г., Барелко В.В., Кириллов В.Л., Гончаров В.Б., Сукнев А.П., Токтарев А.В., Паукштис Е.А., Фомн А.А., Сердюков С.И., Сафонов М.С. Катализаторы на основе стекловолоконистых носителей. V. Адсорбционные и каталитические свойства Pt и Pd, нанесенных на стекловолоконистые носители в реакции селективного гидрирования ацетиленовых // *Кинетика и катализ*. – 2002. – Т. 43. – № 4. – С. 586-594.

88. Zagoruiko A.N., Veniaminov S.A., Veniaminova I.N., Balzhinimaev B.S. Kinetic instabilities and intra-thread diffusion limitations in CO oxidation reaction at Pt/fiber-glass catalysts // *Chemical Engineering Journal*. – 2007. – № 134. – P. 111-116.

89. Загоруйко А.Н., Лопатин С.А., Бальжинимаев Б.С., Гильмутдинов Н.Р., Сибатуллин Г.Г., Погребцов В.П., Назмиева И.Ф. Каталитический процесс дожига отходящих газов с использованием платинового стекловолоконистого катализатора ИК-12-С102 // *Катализ в промышленности*. – 2010. – № 26. – С. 28-32.

90. Paukshtis E.A., Simonova L.G., Zagoruiko A.N., Balzhinimaev B.S. Oxidative destruction of chlorinated hydrocarbons on pt-containing fiber-glass catalysts // *Chemosphere*. – 2010. – 79 (2). – P. 199-204.

91. Загоруйко А.Н., Бальжинимаев Б.С. Каталитические процессы на основе стекловолоконистых катализаторов // *Химическая промышленность сегодня*. – 2011. – № 2. – С. 5-11.

92. Пат. 2081898 РФ. Способ получения твердых растительных масел и жиров. Барелко В.В., Хальзов П.И., Батурин С.М., Марек Боровяк, Веслава Валишевич-Недбальска, Войцех Любева-Вележинский, Марьян Романовский, Михал Дичевский. Заявл. 29.03.1995. Оpubл. 20.06.1997.

93. Дорохов В.Г., Барелко В.В., Бальжинимаев Б.С., Юранов И.А. Новый процесс восстановления нитробензола до анилина в жидкой фазе на стекловолокнистых катализаторах, активированных палладием // *Химическая промышленность*. – 1999. – № 8. – С. 44-48.

94. Зинченко В.М., Сыропятов В.Я., Барелко В.В., Быков Л.А. Газовое азотирование в каталитически приготовленных аммиачных средах // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 1997. – № 7. – С. 7-11.

95. Пат. 2158633 РФ. Катализатор для окисления диоксида серы в триоксид серы. Симонова Л.Г., Бальжинимаев Б.С., Кильдяшев С.П., Макаренко М.Г., Чумаченко В.А., Меняйлов Н.Н., Барелко В.В., Быков Л.А., Колосов В.В., Ракчеева Л.В., Ваткеева Е.Н. Заявл. 02.11.1999. Оpubл. 10.11.2000.

96. Заявка 2003138284 РФ. Каталитическая система для гетерогенных реакций. Бальжинимаев Б.С., Паукштис Е.А., Загоруйко А.Н., Симонова Л.Г., Токтарев А.В., Пармон В.Н. Заявл. 26.12.2003. Оpubл. 10.06.2005.

97. Пат. 2158633 РФ. Способ окисления диоксида серы. Бальжинимаев Б.С., Паукштис Е.А., Загоруйко А.Н., Симонова Л.Г., Гончаров В.Б. Заявл. 26.12.2003. Оpubл. 27.05.2005.

98. Zagoruiko A.N., Vanag S.V., Balzhinimaev B.S., Paukshtis E.A., Simonova L.G., Zykov A.M., Anichkov S.N., Hutson N.D. Catalytic flue gas conditioning in electrostatic precipitators of coal-fired powerplants // *Chemical Engineering Journal*. – 2009. – V. 154. – № 1-3. – P. 325-332.

99. Balzhinimaev B.S., Paukshtis E.A., Vanag S.V., Suknev A.P., Zagoruiko A.N. Glass-fiber catalysts: Novel oxidation catalysts, catalytic technologies for environmental protection // *Catalysis Today*. – 2010. – V. 151. – № 1-2. – P. 195-199.

100. Zagoruiko A., Balzhinimaev B., Vanag S., Lopatin S., Zykov A., Anichkov S., Zhukov Y., Yankilevich V., Proskokov N., Hutson N.. Novel catalytic process for flue gas conditioning in electrostatic precipitators of coal-fired power plants // *Journal of Air & Waste Management Association*. – 2010. – V. 60. – P. 1002-1008.

101. Ванаг С.В., Загоруйко А.Н., Симонова Л.Г., Бальжинимаев Б.С. Стекловолоконистые катализаторы окисления диоксида серы для кондиционирования дымовых газов ТЭЦ // Всероссийская научная молодежная школа-конференция «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии». – Омск, Россия. – 19-23 мая, 2008. – С. 60-62.

102. Zagoruiko A.N., Balzhinimaev B.S., Paukshtis E.A., Simonova L.G., Vanag S.V., Zykov A.M., Anichkov S.N., Hutson N.D.. Catalytic flue gas conditioning in electrostatic precipitators of coal-fired power plants // XVIII International Conference on Chemical Reactors «CHEMREACTOR-18». – Malta. – September 29-October 3, 2008. – P. 418-419.

103. Vanag S., Zagoruiko A., Lopatin S., Paukshtis E., Balzhinimaev B., Yankilevich V., Proskokov N., Zhukov Yu. Pilot tests of fiber-glass catalysts for flue gas conditioning of coal-fired power plants // 3-rd International School-Conference on Catalysis for Young Scientists «CATALYST DESIGN». – Ekaterinburg, Russia. – July 13-19, 2009. – P. 139-140.

104. Zagoruiko A., Balzhinimaev B., Vanag S., Lopatin S., Zykov A., Anichkov S., Hutson N. Novel catalytic process for flue gas conditioning in electrostatic precipitators of coal-fired power plants // Energy Efficiency and Air Pollutant Control Conference. – Wroclaw, Poland. – September 21-25, 2009. – P. 179-180.

105. Ванаг С.В. Исследование стекловолоконистых катализаторов с низким содержанием платины в процессе окисления SO_2 в SO_3 // Традиционный конкурс молодежных поисковых проектов среди сотрудников Института Катализа СО РАН. – Новосибирск, Россия. – 8-15 июня, 2010. http://snm.catalysis.ru/block/?ID=64&ELEMENT_ID=15072#15072.

106. Vanag S.V., Zagoruiko A.N. Process of combined oxidation of CO and SO₂ in waste gases of non-ferrous smelters at platinum glass-fiber catalyst // International conference «Nanostructured catalysts and catalytic processes for the innovative energetics and sustainable development». – Novosibirsk, Russia. – June 5-8, 2011. – P. 72.

107. Catalytic production of SO₃ for conditioning of ESPs using in Russia and the Newly Independent States // The full technical report under the ISTC project # 3662 «Conditioning of electrostatic precipitators». – Novosibirsk, Boreskov Institute of Catalysis. – 2006-2009. <http://www.istc.ru/istc/db/projects.nsf/All/439B9450720C4694C3257243004762AE?OpenDocument>.

108. Vorlow S., Wainwright M.S., Trimm D.L. The catalytic activity and selectivity of supported vanadia catalysts doped with alkali metal sulphates. II. The role of sulfur in determining activity and selectivity of carbon monoxide and benzene oxidation // *Applied Catalysis*. – 1985. – V. 17. – P. 103-114.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1.



Отчет по договору №137 от 03 октября 2008 г. на проведение опытно-экспериментальных работ на пилотной установке окисления диоксида серы на стекловолокнистых катализаторах.

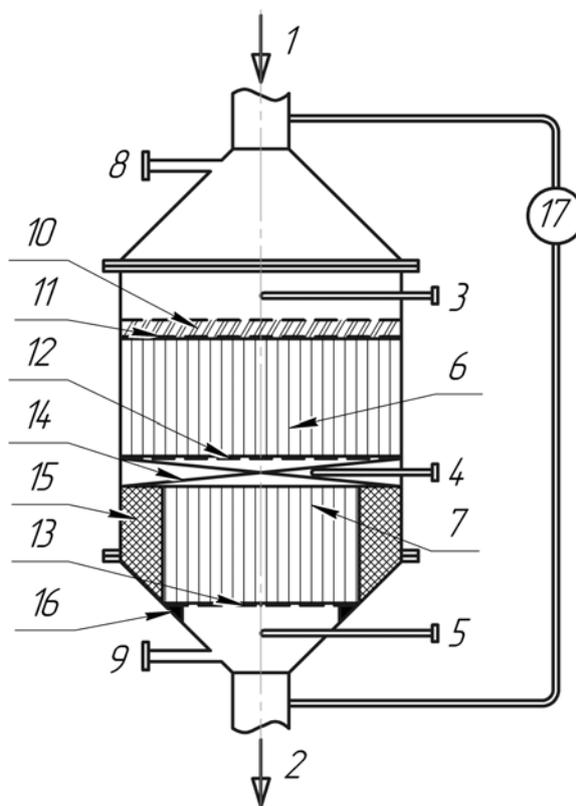


Рис. 1. Схема опытного реактора в Бийске: 1, 2 – входящий и исходящий потоки газа соответственно; 3, 4 и 5 – термометры для измерения температуры газа на входе в слой катализатора, в слое катализатора и на выходе из слоя катализатора соответственно; 6 и 7 – каталитические картриджи большого и малого диаметра соответственно; 8 и 9 – патрубки для отбора проб входящего и исходящего газа соответственно; 10 – засыпка керамическая для обеспечения равномерности потока; 11, 12 и 13 – решетки для 10, 6 и 7 соответственно; 14 – крестовина для разделения картриджей и установки 12 и 4; 15 – вата минеральная для заполнения пустот между 7 и корпусом реактора; 16 – кронштейны для установки 13; 17 – U-образный манометр для измерения перепада давления в слое.

Пояснения. Каталитический картридж представляет собой трехслойную каталитическую систему (стеклоткань – ИК-1-6 – стеклоткань), закрепленную на металлическом основании в виде сетчатой ленты (материал нержавеющей стали шириной 200 мм) и свернутую в рулон. Стеклоткань – катализатор на стекловолокнистом носителе с 0.01% Pt в качестве активного компонента. ИК-1-6 – гранулированный катализатор в виде полых цилиндров с активным компонентом V_2O_5 нанизанный на металлическую проволоку и закрепленный на сетчатом основании.

Загрузка катализатора в реактор была осуществлена в следующей последовательности:

1. Внутри нижней крышки реактора установили карман для термопары 5, затем были приварены 4 кронштейна 16 и на них установлена решетка 13.
2. На решетку 13 был установлен каталитический картридж малого диаметра 7, пустое пространство между стенкой картриджа и корпусом реактора было плотно заполнено минеральной ватой 15.
3. На каталитический реактор малого диаметра 7 была установлена металлическая крестовина 14, в пустое пространство между двумя сторонами которой был установлен карман для термопары 4.
4. На крестовину 14 была установлена решетка 12, на которую поставили каталитический картридж большого диаметра 6.
5. На каталитический картридж большого диаметра 6 была установлена решетка для засыпки 11, поверх которой насыпали керамическую засыпку 10.
6. Далее установили карман для термопары 3 и закрыли реактор верхней крышкой.
7. После реактор обернули теплоизоляционным покрытием, установили U-образный спиртовой манометр 17 и соответствующие термопары.

Параметры экспериментов.

В ходе экспериментов отслеживались во времени следующие параметры: T1, T2 и T3 – температуры газа на входе в слой катализатора, в слое катализатора и на выходе из слоя катализатора соответственно, °C; W – расход газа, куб.м./час; ΔP – перепад давления в слое катализатора, мм.сп.ст.; C_{inSO_2} и C_{outSO_2} – концентрация SO_2 на входе и выходе реактора соответственно.

I этап. Разогрев реактора.

Проверив герметичность реактора, начали его прогрев горячим воздухом. При расходе воздуха 20 куб.м./час с помощью электроподогревателя за 21 час смогли разогреть реактор до температур 170°C на входе и 160°C на выходе.

II этап. Определение «точки зажигания» процесса.

На установку пустили SO₂-содержащий газ с производства. Пошел рост температуры в реакторе. Примерно через 5 часов при расходе 50 куб.м./час., по достижении температуры входящего потока газа 385°C, произошло первое «пересечение», когда температура в слое превысила температуру на входе в реактор. Еще через 30 минут, по достижении температуры входящего потока газа 405°C, произошло второе «пересечение», когда температура на выходе из реактора превысила температуру на входе. Еще через 40 минут произошло третье «пересечение», когда температура газа на выходе превысила температуру газа в слое. В этот момент было принято решение держать температуру входящего газа в пределах 390°C-400°C. Для этого был отключен электроподогреватель перед реактором, а необходимую температуру устанавливали путем повышения расхода «горячего газа». Примерно еще через 9 часов удалось стабилизировать и температуру на входе в реактор и расход газа.

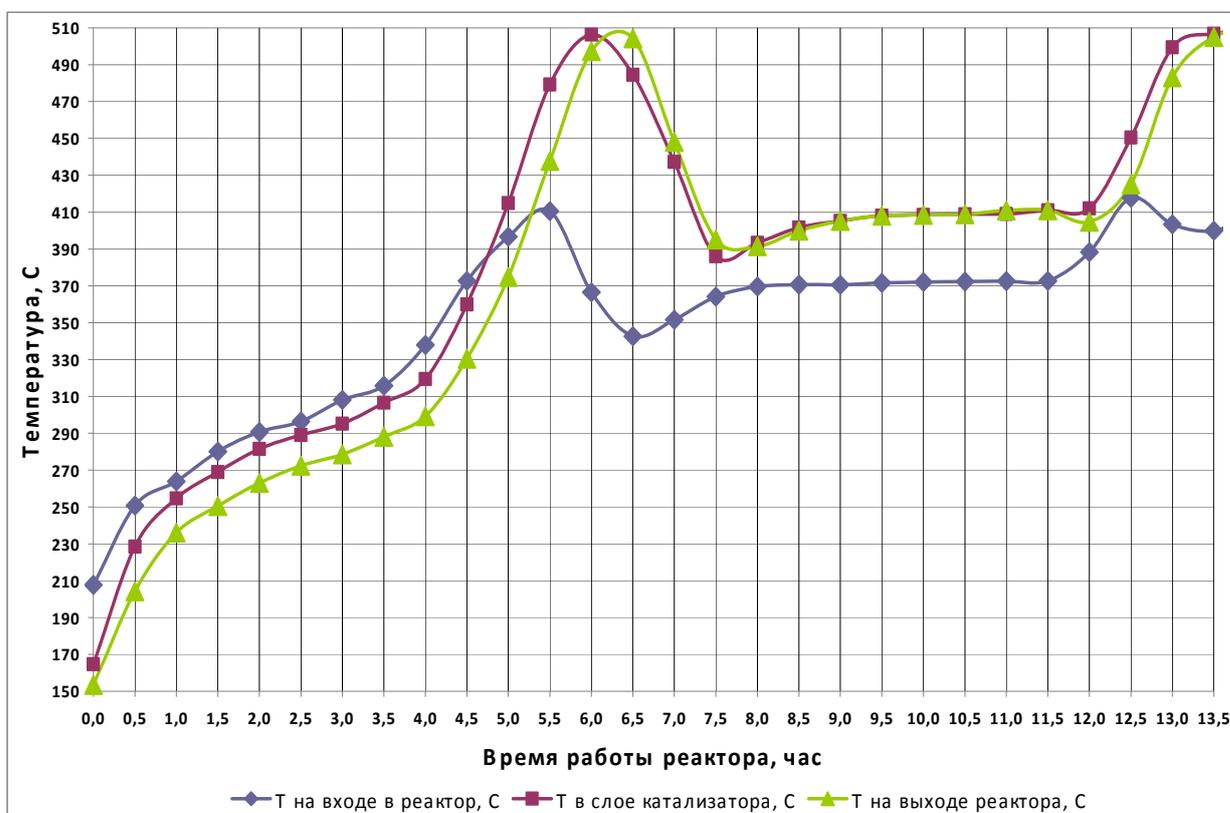


Рис. 2. Определение температуры зажигания процесса.

III этап. Определение оптимального расхода газа.

После стабилизации поддерживалась необходимая температура входящего в реактор газа. Расход газа варьировался в диапазоне от 55 куб.м./час до 122 куб.м./час. В заданном режиме установка работала определенное время, в течение которого снимались показания концентрации SO₂ во входящем и исходящем газовых потоках. Затем, по измеренным концентрациям SO₂, рассчитывалась степень превращения диоксида серы в реакторе. Полученные данные представлены в виде таблицы 1 и графиков на рисунках 2-8.

Таблица 1. Результаты экспериментов по варьированию расхода газа.

№	Расход газа, куб.м./час	T газа на входе в реактор, °C	T газа в слое катализатора, °C	T газа на выходе реактора, °C	Перепад давления в слое, мм.сп.ст.	Конверсия SO ₂ , %	Время работы реактора в данном режиме, час.
1	55	390-400	480-500	485-505	9	57-60	8
2	75	385-395	480-490	485-495	10	16-20	11
3	100	390-400	480-490	477-486	13	46-52	11,5
4	120	385-400	455-475	460-480	16	32-36	11,5
5	122	390-400	465-475	470-480	16	28-29 (43-45)	12

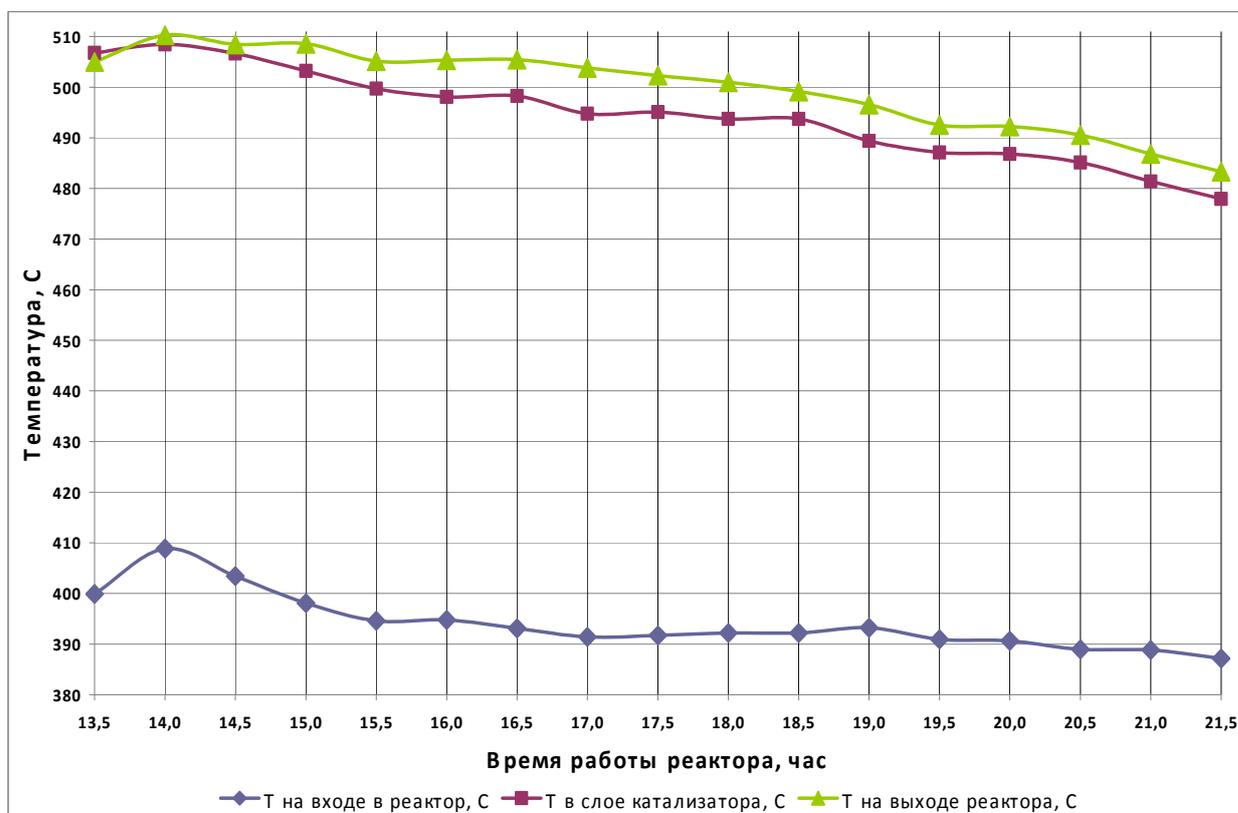


Рис. 3. Экспериментальные данные по температурам в реакторе при расходе газа 55 куб.м./час.

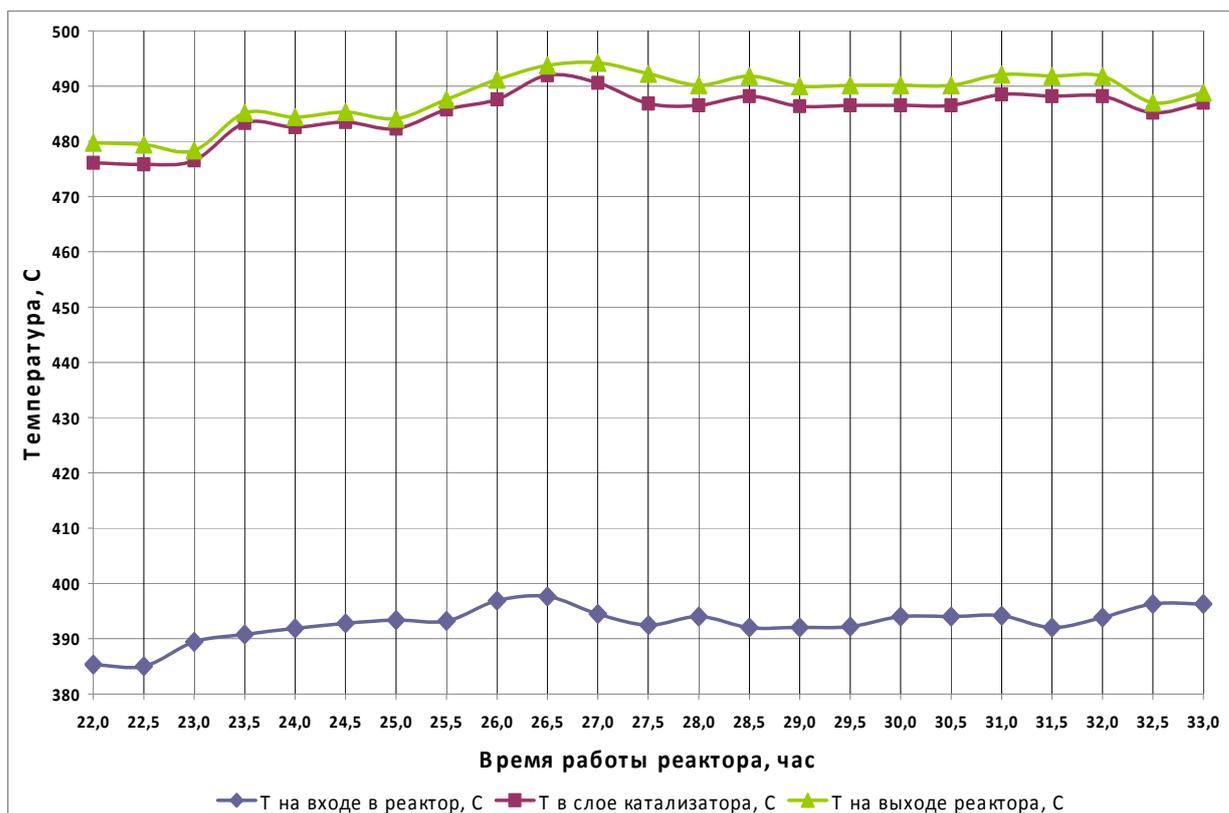


Рис. 4. Экспериментальные данные по температурам в реакторе при расходе газа 75 куб.м./час.

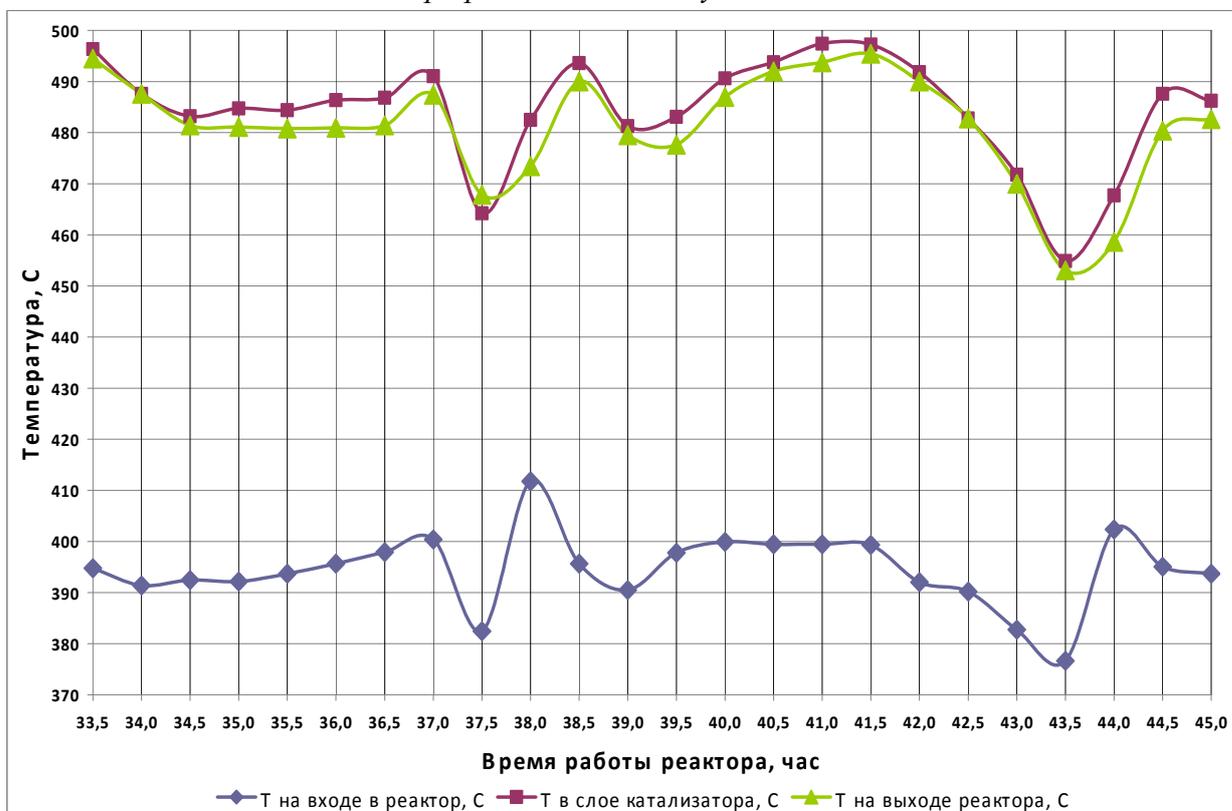


Рис. 5. Экспериментальные данные по температурам в реакторе при расходе газа 100 куб.м./час.

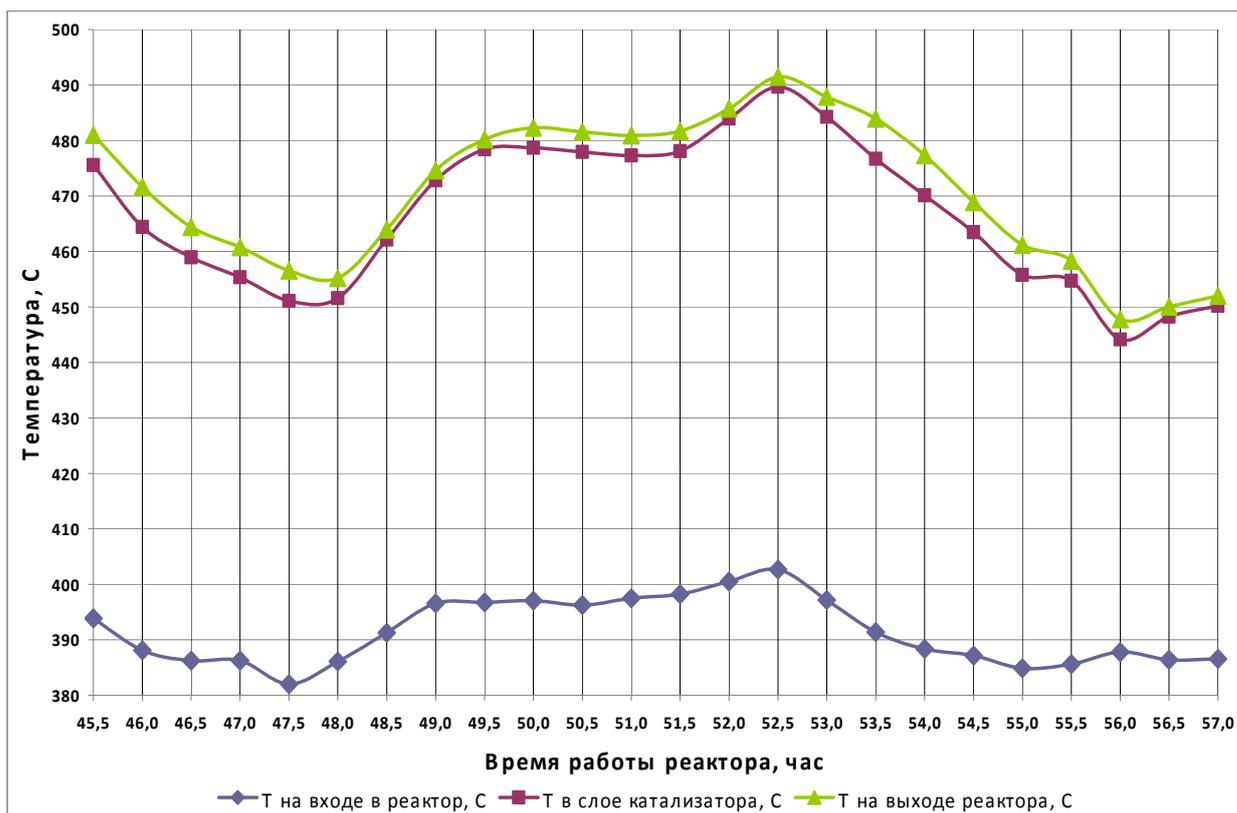


Рис. 6. Экспериментальные данные по температурам в реакторе при расходе газа 120 куб.м./час.

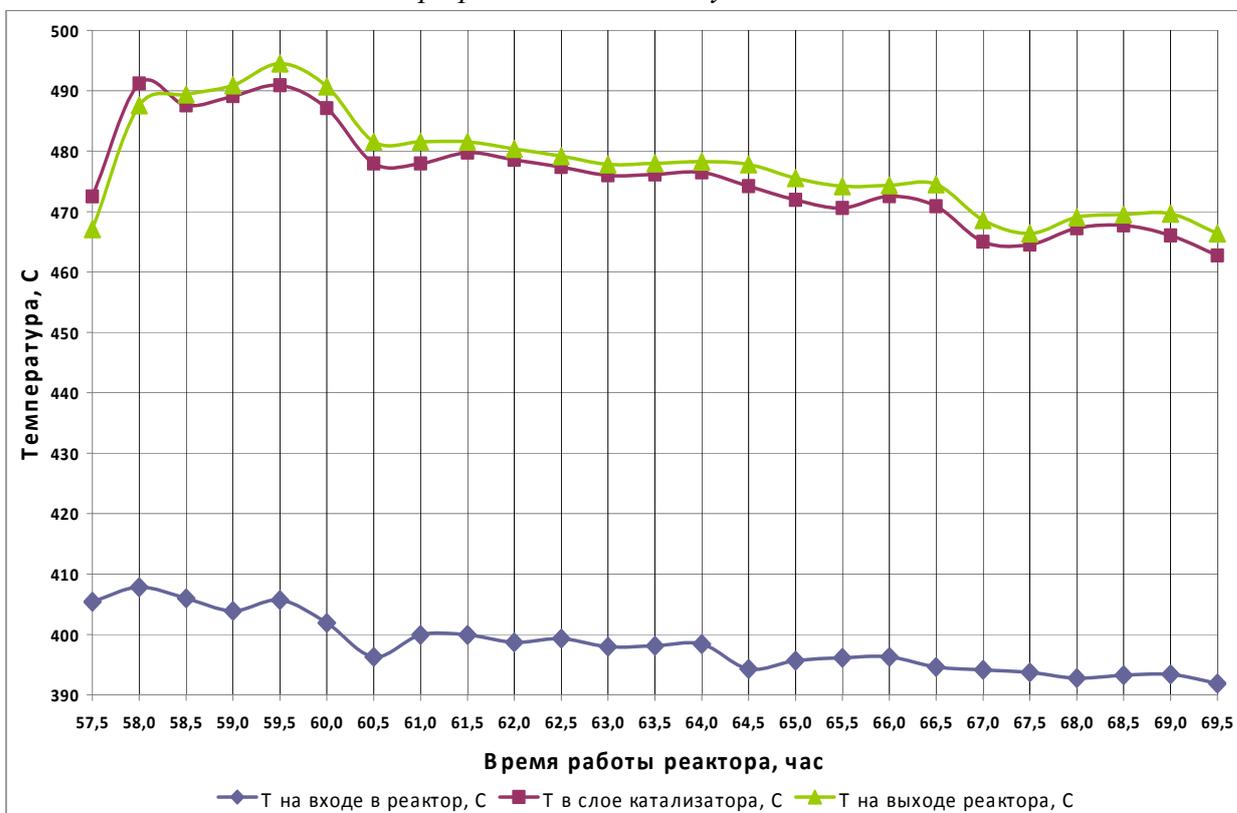


Рис. 7. Экспериментальные данные по температурам в реакторе при расходе газа 122 куб.м./час.

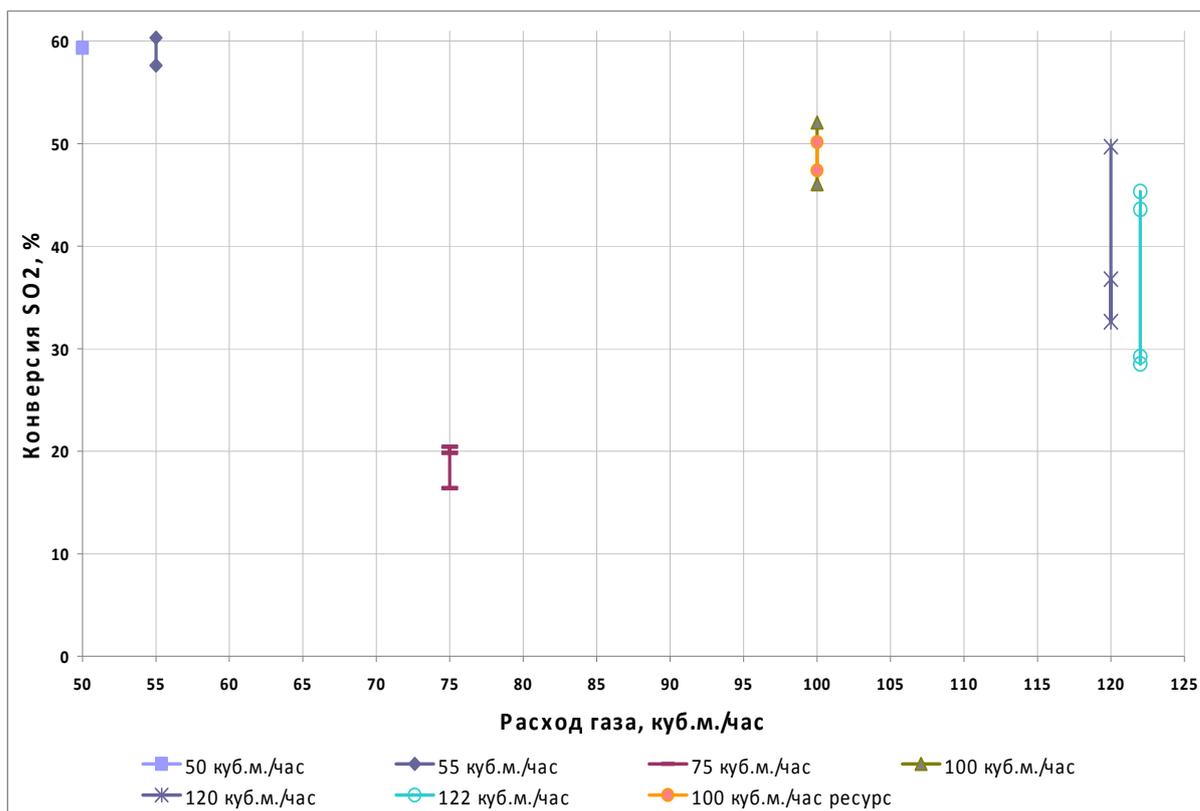


Рис. 8. Экспериментальные данные по конверсии диоксида серы в реакторе при различных расходах газа.

IV этап. Ресурсные испытания катализатора.

После проведения вышеописанных экспериментов и анализа их результатов были определены оптимальные условия для проведения ресурсных испытаний катализатора с целью изучения его возможной дезактивации в условиях длительной эксплуатации: расход газа – 100 куб.м./час, температура входящего газа – 400°С-410°С. На этих условиях и были запущены ресурсные испытания, которые продлились около 1000 часов.

В ходе этих испытаний была обнаружена заметная дезактивация ванадиевого катализатора (особенно в нижней части реактора), а стекловолоконистый катализатор полностью сохранил свою активность.

Заключение.

В целом можно резюмировать, что платиновый стекловолоконистый катализатор в ходе пилотных испытаний показал высокую активность окисления диоксида серы, особенно в области относительно низких температур, а также существенно более высокую стабильность работы и стойкость к дезактивации, чем традиционный ванадиевый катализатор. Стекловолоконистый катализатор может быть рекомендован для промышленного внедрения.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2.

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по учебной работе ИГТУ


А.А. Багаев
« 6 » октября 2012 г.



АКТ

об использовании результатов диссертационной работы Ванага С.В. в учебном процессе

г. Новосибирск

Настоящий акт составлен в том, что в учебном процессе преподавания дисциплины «Общая химическая технология» используются результаты диссертационной работы Ванага С.В. «ПРОЦЕССЫ ОКИСЛЕНИЯ SO_2 В SO_3 С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СТЕКЛОВОЛОКНИСТЫХ Pt-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ И ИХ АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ».

На примере технологии кондиционирования дымовых газов угольных теплоэлектростанций излагается методика расчета оптимальных параметров установки процесса окисления SO_2 в SO_3 с учетом кинетики реакции на платиновом стекловолокнистом катализаторе.

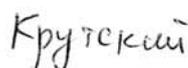
Данная дисциплина преподается студентам 4-го курса Новосибирского государственного технического университета, обучающимся на кафедре «Технологических процессов и аппаратов» по специальности 240801 – «Машины и аппараты химических производств» и 240802 – «Основные процессы химических производств и химическая кибернетика».

И.о. зав. каф. «Технологических
процессов и аппаратов»,
кандидат технических наук



Соловьев Е.А.

Доцент кафедры,
кандидат технических наук



Крутский Ю.Л.

БЛАГОДАРНОСТИ.

Автор выражает свою глубокую признательность сотрудникам Института катализа СО РАН:

- Загоруйко А.Н. – за научное руководство работой;
- Чумаченко В.А., Овчинниковой Е.В., Паукштису Е.А., Золотарскому И.А., Решетникову С.И. – за полезные обсуждения по теме работы;
- Бальжинимаеву Б.С., Симоновой Л.Г., Сукневу А.П., Гончарову В.Б. – за предоставление лабораторных образцов катализаторов, консультации и полезные дискуссии по теме работы;
- Лопатину С.А. – за помощь в изготовлении каталитических картриджей для пилотных испытаний и полезные консультации;
- Балашову В.А. – за наработку катализатора для пилотных испытаний;

а также

- Жукову Ю.Н., Янкилевичу В.А., Проскокову Н.Н. (ФГУП «Бийский олеумный завод») – за организацию пилотных испытаний;
- Зыкову А.М., Аничкову С.Н. (Всероссийский теплотехнический институт), Хатсону Н. (Природоохранное агентство США) – за полезные обсуждения по проблеме кондиционирования дымовых газов.