

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск – 2012

Работа выполнена в отделе технологии каталитических процессов
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук

Научный руководитель:

доктор технических наук,
Загоруйко Андрей Николаевич.

Официальные оппоненты:

Иванчина Эмилия Дмитриевна

доктор технических наук, профессор,
Национальный исследовательский Томский
политехнический университет, профессор
кафедры химической технологии топлива и
химической кибернетики.

Боброва Людмила Николаевна

кандидат технических наук,
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО
РАН, с.н.с. лаборатории катализаторов
глубокого окисления.

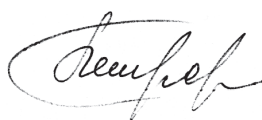
Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение
науки Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, г. Омск.

Защита диссертации состоится «15» мая 2012 года в 14⁰⁰ часов на заседании
диссертационного совета Д 212.269.08 при ФГБОУ ВПО «Национальный
исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050,
г. Томск, пр. Ленина, 43, корпус 2, аудитория 117.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВПО
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет».

Автореферат диссертации разослан «12» апреля 2012 года.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат технических наук, доцент



Петровская Т.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

В настоящее время модернизация существующих промышленных процессов окисления SO_2 в SO_3 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 SO_3 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 теплотерь в таких аппаратах.

Имеющиеся научные данные свидетельствуют о том, что перспективными в этой области являются платиновые стекловолокнистые катализаторы (СВК), разработанные в Институте катализа СО РАН. В качестве носителей в этих катализаторах используются стеклянные микроволокна, структурированные в виде нитей в стеклотканях различного плетения.

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 стекловолоконистых платиносодержащих катализаторов и их аппаратное оформление.

В соответствии с поставленной целью были сформулированы задачи:

- исследовать каталитические свойства платиновых стекловолоконистых катализаторов (Pt/CBK) 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/CBK, 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/CBK 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/CBK для окисления CO;
- разработать технологию и компактный контактный аппарат на основе платиносодержащего CBK по производству SO_3 для кондиционирования дымовых газов угольных ТЭС.

Научная новизна.

1. Установлено, что активность стекловолоконистых катализаторов (CBK) 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/CBK 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/CBK 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-CBK). Определено, что причиной дезактивации Pt/Zr-CBK в области высоких температур (>700°C) является спекание мелкодисперсных кластеров в крупные металлические частицы.

3. Установлено, что Pt/Zr-CBK, несмотря на малую величину удельной поверхности (1-3 м²/г), обладает значительной динамической сорбционной емкостью по SO_2 (до 20% масс.), обусловленной хемосорбцией SO_2 в присутствии O_2 в объеме стекловолокна.

4. Установлено, что Pt/Zr-CBK отличается высокой активностью в реакции окисления CO в CO_2 (конверсия достигает 100% в области температур до 300°C) и высокой стабильностью работы при наличии в газовой смеси

значительных количеств SO_2 (1-10% об.) за счет стабилизации каталитически активных наноразмерных кластеров платины в объеме стекловолокна.

Практическая значимость.

1. Предложен модернизированный процесс окисления SO_2 в SO_3 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 SO_2 в атмосферу более чем в 6 раз при минимальных дополнительных капитальных затратах.

2. Предложен модифицированный реверс-процесс очистки отходящих газов металлургических производств от SO_2 , содержащих CO, в котором происходит низкотемпературное окисления CO в CO_2 на Pt/Zr-СВК вне температурной области окисления SO_2 в SO_3 на V_2O_5 -катализаторе с целью устранения негативного влияния CO на конверсию SO_2 и повышения устойчивости процесса в целом.

3. Разработана принципиальная схема и компактный реактор автономного получения SO_3 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.

Апробация работы. Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на Всероссийской научной молодежной школе-конференции «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии» (Омск, 2008), XVIII International Conference on Chemical Reactors CHEMREACTOR-18 (Malta, 2008), 3-rd International School-Conference on Catalysis for Young Scientists «CATALYST DESIGN» (Ekaterinburg, 2009), Energy Efficiency and Air Pollutant Control Conference (Wroclaw, Poland, 2009), ежегодном конкурсе научно-исследовательских работ Института Катализа СО РАН (Новосибирск, 2009), традиционном конкурсе молодежных поисковых проектов среди сотрудников Института Катализа СО РАН (Новосибирск, 2010), International conference «Nanostructured catalysts and catalytic processes for the innovative energetics and sustainable development» (Novosibirsk, 2011), при подготовке отчетов по гранту МНТЦ №3662 «Каталитическое получение SO_3 для кондиционирования газов в ЭСФ в России и странах СНГ» (2006-2009 гг.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 10 печатных работ, из них 3 статьи в рецензируемых журналах.

Объем и структура диссертации.

Диссертация изложена на 147 страницах, состоит из введения, четырех глав, заключения с основными выводами по результатам работы; содержит 14 таблиц, 61 рисунок, 2 приложения и список использованной литературы и интернет-источников из 108 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность проблемы, изложены цель и задачи исследований, показана научная новизна и практическая значимость.

В **главе 1** представлен аналитический обзор научно-технической литературы по процессу окисления диоксида серы в триоксид.

Рассмотрено современное состояние основных областей применения исследуемого процесса в промышленности: получение серной кислоты контактным способом, утилизация SO_2 в отходящих газах промышленных предприятий и кондиционирование дымовых газов ТЭС. Обозначены актуальные проблемы указанных производств и показано, что, несмотря на имеющиеся различия, возможно их решение на базе процессов и аппаратов с использованием нового катализатора, обладающего достаточными активностью и стабильностью при работе в зоне пониженных температур (по сравнению с рабочими температурами в рассмотренных процессах).

Рассмотрены известные гетерогенные катализаторы реакции окисления SO_2 в SO_3 : широко распространенные промышленные катализаторы, содержащие пятиокись ванадия; мало распространенные промышленные катализаторы, содержащие платину и оксид железа; и лабораторные катализаторы на основе углерода.

Приведено описание нового поколения разработанных в ИК СО РАН платиносодержащих катализаторов на основе стекловолоконистых носителей. Отмечено, что отличительной особенностью СВК является встраивание активного компонента в структуру стекловолокна на глубину до 10 нм с формированием каталитически активных наноструктур, находящихся в метастабильной заряженной форме. Такое состояние обеспечивает уникальные каталитические свойства СВК, которые невозможно реализовать на традиционных типах носителей, где благородный металл обычно присутствует на поверхности в виде металлических частиц. В то же время было установлено, что стекловолоконистые катализаторы недостаточно исследованы в процессе окисления SO_2 в SO_3 , кроме того, практически отсутствуют работы по технологическим аспектам применения СВК в указанных производствах.

В результате анализа литературных данных была сформулирована основная цель научного исследования – разработка научных основ повышения эффективности промышленных процессов окисления SO_2 в SO_3 с использованием Pt/СВК и их аппаратное оформление.

Глава 2 посвящена лабораторным испытаниям СВК.

Для тестирования катализаторов была создана экспериментальная установка и разработана методика испытаний. Образец стекловолоконистого катализатора загружался в стеклянный реактор проточного типа в виде отдельных нитей. Исследования выполняли в интервале температур 300-550°C при атмосферном давлении. Для каждой температуры испытания проводились после достижения стационарной активности катализатора, которое фиксировалась по неизменности концентраций продуктов во времени. Концентрацию SO_2 варьировали в диапазоне 1,0-2,0% об., O_2 – 3,0-4,0% об.

(остальное – гелий). Расход газовой смеси – 51 мл/мин. Загрузка катализатора составляла 0,17-0,19 г.

Для лабораторных испытаний использовались образцы катализаторов, различающиеся составом носителя (Al-Si и Zr-Si стеклоткани), активным компонентом и его содержанием (0,01-0,1% Pt, 0,34-0,77% V).

В результате предварительных экспериментов из программы детальных исследований были исключены СВК на Al-Si стеклосносителях ввиду их недостаточной термостабильности, а также СВК с V в качестве активного компонента из-за низкой активности.

Лабораторные тесты Pt катализаторов на Zr-Si стеклосносителях (Pt/Zr-SVK) показали, что активность исследуемых Pt/Zr-SVK последовательно росла по мере снижения в них общего содержания платины (рис. 1).

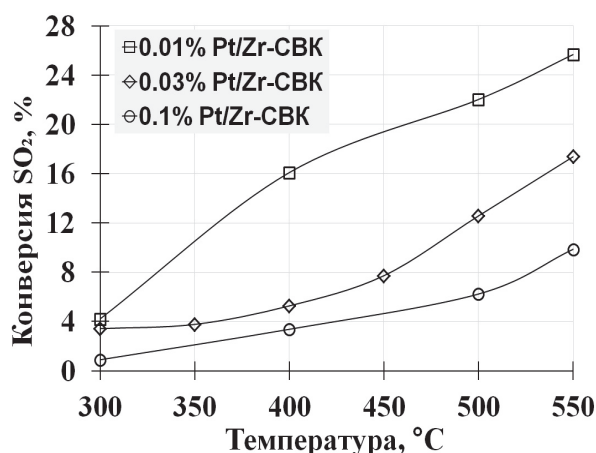


Рис. 1. Изменение конверсии SO₂ от температуры на Pt/Zr-SVK разных составов.

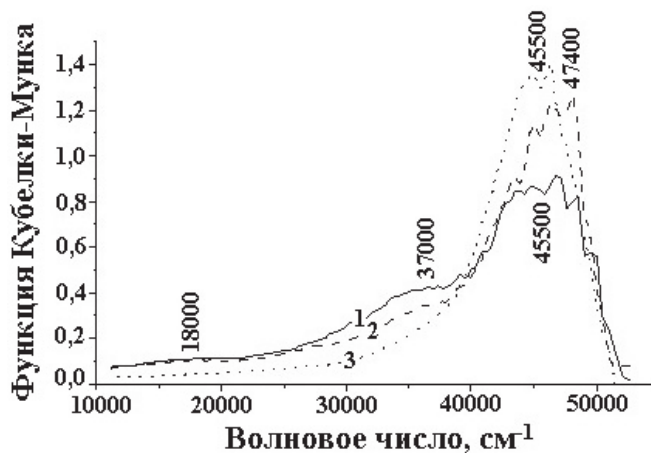


Рис. 2. УФ-Вид спектры диффузионного отражения Pt/Zr-SVK с содержанием Pt 0,01% масс. (1), 0,03% (2) и 0,1% (3).

Таблица 1. Расшифровка полученных УФ-Вид спектров.

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

По данным УФ-Вид спектроскопии (рис. 2, таблица 1) видна четкая корреляция между активностью катализатора в реакции окисления SO₂ и количеством мелкодисперсных заряженных кластеров платины, локализованных в объеме стекловолокон. Можно утверждать, что снижение общего количества Pt в СВК в диапазоне 0,01-0,1% масс. создает благоприятные условия для преимущественного формирования именно этой формы платины при синтезе катализатора. Это может быть обусловлено тем, что в пропитывающем растворе с более высокой концентрацией тетрааммиаката платины быстрее протекает образование Pt-гидроксокомплексов, осаждающихся на внешней поверхности и не способных входить в объем волокна по механизму ионного обмена.

Кроме того, при повышении общего содержания платины происходит увеличение количества поверхностных частиц и рост их среднего размера до ≈ 30 нм, о чем свидетельствует 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.

Таким образом, был экспериментально подтвержден теоретический тезис о том, что Pt в форме заряженных наноразмерных кластеров является каталитически более активной в реакции окисления SO_2 , чем металлическая, а также установлено, что более высокая конверсия процесса окисления SO_2 в SO_3 может быть достигнута на Pt/Zr-СВК с меньшим содержанием платины.

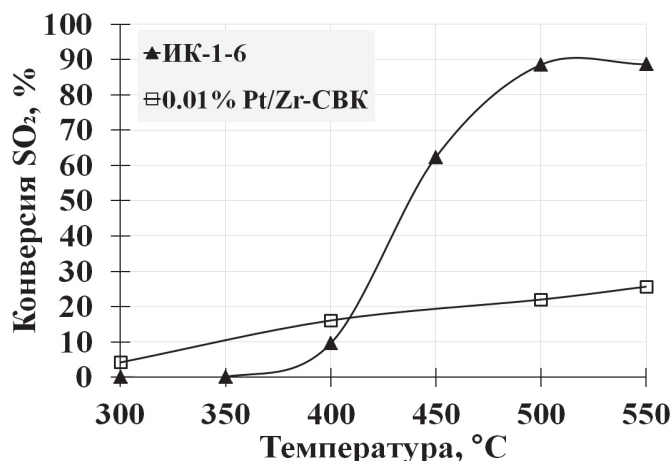


Рис. 3. Зависимость конверсии SO_2 от температуры.

Результаты сравнения активности платинового СВК (0,01% масс. Pt на Zr-Si носителе) и промышленного гранулированного ванадиевого катализатора ИК-1-6 при одинаковой массе навески образцов приведены на рис. 3.

Видно, что при температурах до 400°C Pt/Zr-СВК проявляет большую активность, тогда как в области высоких температур ИК-1-6

более эффективен. Высокая активность Pt/Zr-СВК при низкой рабочей температуре позволяет понизить стартовую температуру процесса окисления SO_2 в SO_3 .

Влияние высоких температур на свойства СВК моделировалось путем предварительной высокотемпературной прокалики образца 0,02% Pt на Zr-Si стеклосителе при вариации температуры прокалики от 600°C до 800°C (с шагом в 50°C), длительности прокалики (6 и 24 часа) и состава газовой среды (воздух, SO_2 +воздух). После этого экспериментально исследовались каталитическая активность прокаленных стекловолоконистых образцов, а также состояние платины в катализаторах методом УФ-Вид спектроскопии.

Было обнаружено, что изменение длительности и среды прокалики практически не влияют на активность Pt/Zr-СВК. Существенно более значимой оказалась температура прокалики. Прокаленные при высоких температурах образцы показали крайне низкую (700°C , 750°C) и нулевую (800°C) степень превращения SO_2 , тогда как активность на образцах прокаленных при 650°C и 600°C оказалась даже несколько выше активности свежего образца Pt/Zr-СВК (рис. 4). Это указывает на то, что верхняя температурная граница эффективной работы платинового СВК в процессе окисления SO_2 находится в районе 650°C , что практически совпадает с температурным пределом лучших высокотемпературных ванадиевых гранулированных катализаторов.

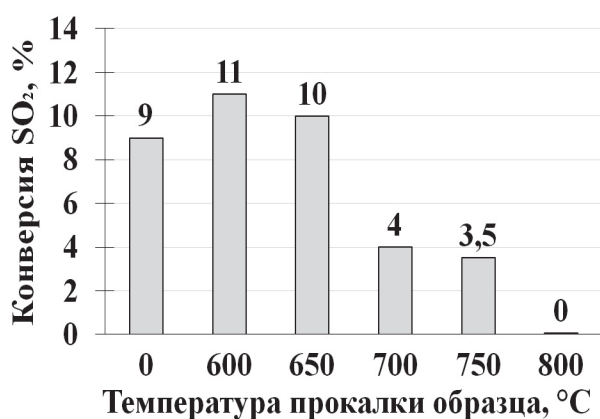


Рис. 4. Влияние температуры прокалики на активность Pt/Zr-СВК в реакции окисления SO₂ в SO₃ при 500°C.

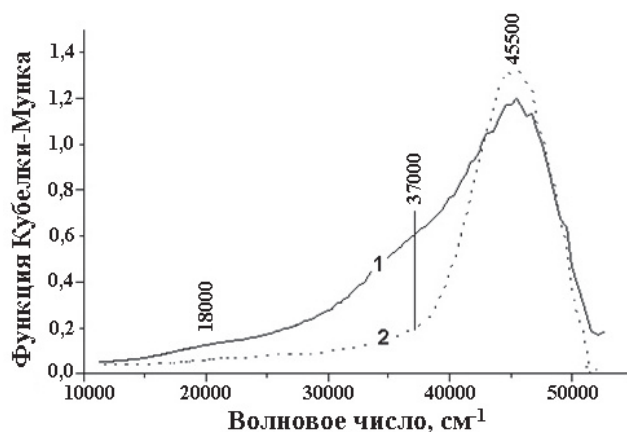


Рис. 5. УФ-Вид спектры диффузионного отражения свежего (1) и прокаленного при 800°C (2) образцов Pt/Zr-СВК.

Выполненный анализ УФ-Вид спектров исследуемых образцов показал, что прокаливание Pt/Zr-СВК при температуре 800°C приводит к практически полному исчезновению полосы 37000 см⁻¹, принадлежащей заряженным кластерам платины, и повышению интенсивности полосы 45500 см⁻¹, соответствующей частицам металлической платины (рис. 5). Это позволило предположить, что в процессе прокалики мелкодисперсные кластеры платины спекаются в крупные металлические частицы, что в дальнейшем приводит к полной дезактивации катализатора. Таким образом, можно заключить, что именно заряженные наноразмерные кластеры платины определяют каталитическую активность Pt/Zr-СВК.

В ходе лабораторного тестирования образцов неоднократно было отмечено, что в течение 1-го – 2-го часов эксперимента происходит резкое снижение наблюдаемой разности концентраций SO₂ на входе и выходе реактора с высоких значений до «стационарных». На основе этих данных было выдвинуто предположение о том, что Pt/Zr-СВК, несмотря на малую величину удельной поверхности (1-3 м²/г), обладает существенной сорбционной емкостью. Поэтому были проведены исследования сорбции диоксида серы на свежем и выдержанном 3 часа в токе гелия при 450°C Pt/Zr-СВК.

Таблица 2. Изменение массы образца 0,02% Pt/Zr-СВК в результате тестов по сорбции.

№	Условия эксперимента	Состав исходной смеси	Изменение массы образца, г	Изменение массы образца, %
1	Сорбция на свежем образце 4,5 часа при 450°C	1,6-1,8% SO ₂ , остальное He	+0,028	+16,5
2	Выдержка свежего образца 3 часа при 450°C	100% He	-0,043	-22
3	Сорбция на выдержанном образце 2,5 часа при 450°C	1,6-1,8% SO ₂ , остальное He	-0,002	-1
4	Окисление на выдержанном образце 4 часа при 450°C	1,6-1,8% SO ₂ , 3,3-3,5% O ₂ , остальное He	+0,031	+20,7

Выполненные тесты (таблица 2) подтверждают возможность Pt/Zr-СВК сорбировать диоксид серы в существенных количествах (до 20% масс.), причем обязательным условием для этого является присутствие кислорода либо в свежем образце стеклоткани (эксперимент №1 в таблице 2), либо в газовой смеси (эксперимент №4 в таблице 2). В последнем случае наблюдается заметно повышенный по сравнению со стехиометрией реакции окисления диоксида серы в триоксид расход кислорода. На основании этих данных можно заключить, что сорбция SO_2 на Pt/Zr-СВК имеет выраженную хемосорбционную природу и протекает с образованием сульфатов в объеме цирконий-силикатной стекломатрицы.

Для описания кинетики реакции окисления диоксида серы на платиновом СВК использовались экспериментальные данные, полученные в настоящем исследовании. Было установлено, что скорость реакции может быть выражена уравнением 1-го порядка относительно концентраций SO_2 и O_2 , с учетом обратимости реакции:

$$W = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) C_{\text{SO}_2} C_{\text{O}_2} \left(1 - \frac{C_{\text{SO}_3}}{C_{\text{SO}_2} C_{\text{O}_2}^{0.5} K_P(T)}\right) \quad (1)$$

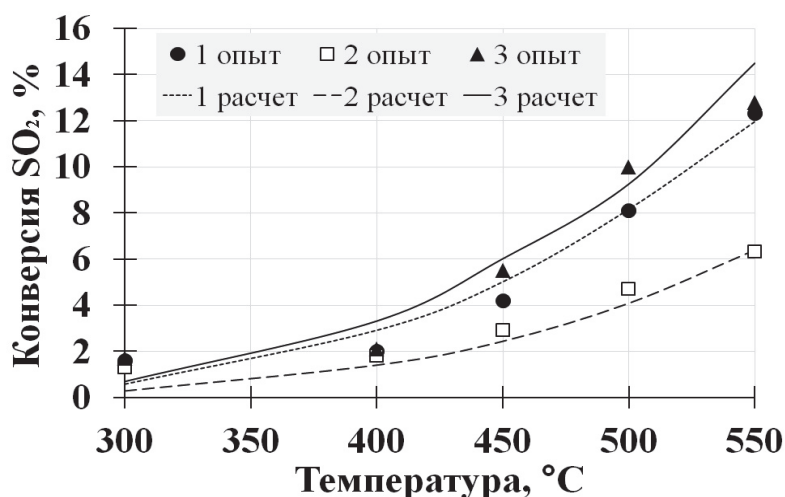


Рис. 6.
Зависимость конверсии диоксида серы от температуры для исходных смесей различного состава:
1 – 1,6 % (об.) SO_2 и 3,4% O_2 ,
2 – 3,4 % SO_2 и 1,7% O_2 ,
3 – 1,0% SO_2 и 4,0% O_2 .

Наилучшее описание экспериментальных результатов достигается при значениях $k_0 = 4,53 \times 10^2 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, $E = 51,6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ (рис. 6).

Эксперименты по окислению CO в CO_2 в среде SO_2 проводились на смеси, моделирующей состав металлургических отходящих газов (1% об. CO, 3% SO_2 , 8% O_2 , остальное – гелий). По итогам выполненных тестов установлено, что в реакции окисления CO при наличии в смеси SO_2 Pt/Zr-СВК обеспечивает полную конверсию CO при температурах менее 300°C (рис. 7). В опытах использовался Pt/Zr-СВК, предварительно выдержанный (более 1000 часов) в реальных газах промышленного процесса окисления SO_2 , что позволяет сделать обоснованный вывод о высокой долгосрочной устойчивости катализатора к дезактивации в присутствии значительных количеств SO_2 .

Скорость окисления CO хорошо описывается уравнением 1-го порядка по CO при $k_0 = 2,36 \times 10^{23} \text{ с}^{-1}$, $E = 246,1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ (рис. 7):

$$W_{\text{CO}} = k_0 \cdot \exp(-E/(RT)) \cdot C_{\text{CO}} \quad (2)$$

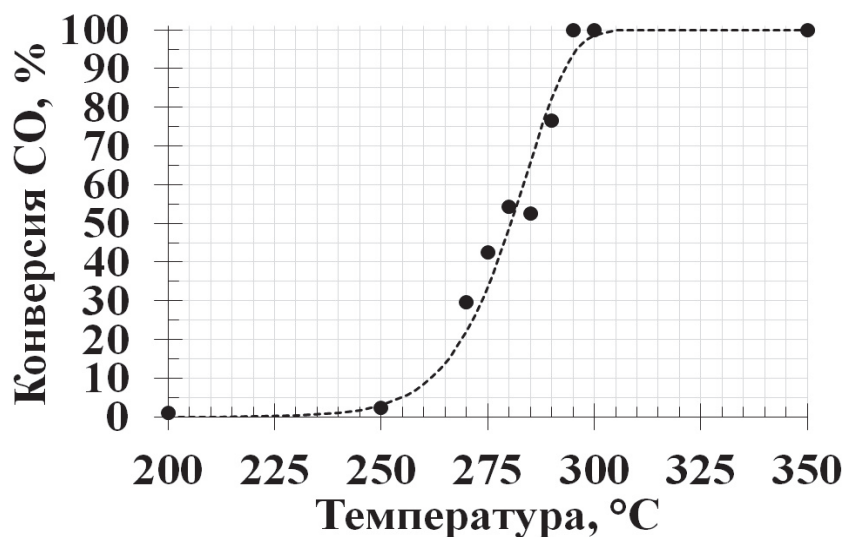


Рис. 7.
Зависимость конверсии СО от температуры на 0,02%Pt/Zr-СВК. Точки – эксперимент, линия – расчет для реактора идеального вытеснения по кинетическому уравнению (2).

В результате пилотных испытаний Pt/Zr-СВК в течение более 1000 часов в реальных промышленных условиях (см. подробно в главе 4) было показано, что активность Pt/Zr-СВК по завершении пилотного тестирования не снизилась, а несколько превысила активность исходного образца (рис. 8).

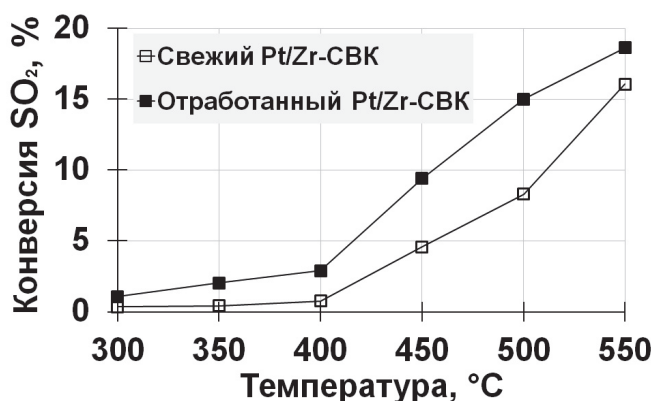


Рис. 8. Сравнительная активность свежего Pt/Zr-СВК и образца этого же катализатора после пилотных испытаний.

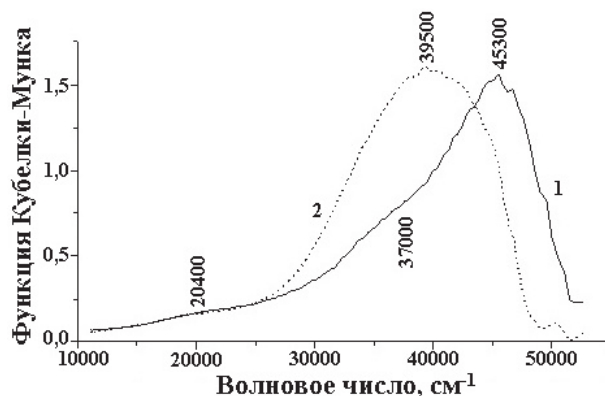


Рис. 9. УФ-Вид спектры диффузионного отражения Pt/Zr-СВК до (1) и после (2) пилотных испытаний.

Сравнение спектров свежего и отработанного Pt/Zr-СВК (кривые 1 и 2 на рис. 9 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, активные в реакции окисления SO_2 .

В результате исследования было отмечено, что ванадиевый катализатор, входивший в состав картриджей, существенно дезактивировался.

В **главе 3** выполнен анализ вариантов организации процесса окисления SO_2 с использованием Pt/СВК в различных областях промышленности и даны рекомендации по их аппаратурному оформлению.

Традиционные аппараты окисления диоксида серы.

Возможность использования Pt/Zr-СВК на сернокислотном производстве анализировалась на примере процесса окисления диоксида серы в традиционном адиабатическом реакторе с четырьмя слоями катализатора и промежуточным охлаждением газового потока между ними. Результаты термодинамического анализа процесса представлены на рис. 10 и 11.

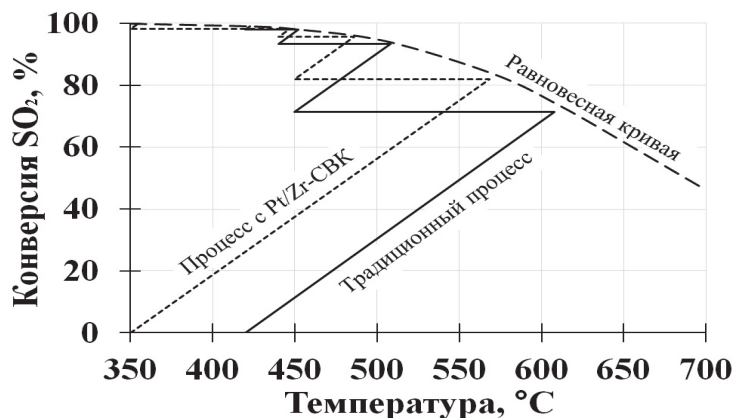


Рис. 10.
X-T диаграмма процесса окисления SO_2 в четырехслойном адиабатическом реакторе (состав исходной смеси – 9% об. SO_2 , 14% O_2). Рабочие линии процесса: сплошная – на основе ванадиевого катализатора, штриховая – на основе Pt/Zr-СВК.

На рис. 10 приведена зависимость конверсии SO_2 от температуры для рассматриваемого процесса. В традиционном варианте (на основе ванадиевого катализатора) газ подается в каждый слой при температуре не ниже $420^\circ C$, при этом в реакторе достигается общая конверсия $SO_2 = 98,9\%$. Осуществление процесса на Pt/Zr-СВК позволяет понизить температуру газа на входе в первый и последний слои катализатора до $350^\circ C$, уменьшая выходные температуры и улучшая условия равновесия. В этом варианте конверсия возрастает до $99,84\%$, что способствует снижению выбросов SO_2 с отходящими газами более чем в 6 раз.

На рис. 11 показаны зависимости максимальной температуры катализатора в первом слое адиабатического сернокислотного реактора от концентрации SO_2 для различных значений температуры газа на входе в реактор.

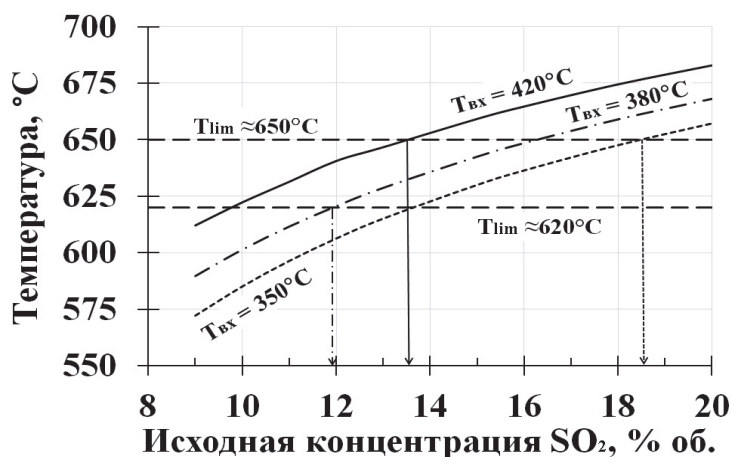


Рис. 11.
Равновесная адиабатическая температура на выходе из слоя катализатора в зависимости от концентрации SO_2 при различной температуре газа на входе в слой.

Из рис. 11 следует, что Pt/Zr-СВК, способные работать при входной температуре $\approx 350^\circ C$ и имеющие предел термостойкости не ниже $650^\circ C$, позволяют существенно увеличить предельную концентрацию SO_2 (до $\approx 18,5\%$ вместо 9-10%, принятых в отечественной практике). 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.

Реверс-процесс окисления SO_2 в отходящих металлургических газах.

Реверс-процесс является наиболее эффективной технологией очистки отходящих газов производств цветной металлургии от диоксида серы. Известно, что в таких газах возможно присутствие заметных количеств CO (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 аппарата. Для устранения негативного влияния монооксида углерода была предложена модифицированная схема рассматриваемого процесса с дополнительными слоями Pt/Zr-СВК для окисления CO в реакторе (рис. 12).

Результаты математического моделирования процесса на основе полученных кинетических уравнений показали, что введение дополнительных слоев Pt/Zr-СВК для окисления CO позволяет понизить максимальную температуру в слоях катализатора окисления SO_2 за счет того, что CO окисляется вне зоны окисления SO_2 при температурах ниже температуры начала окисления SO_2 (рис. 13).

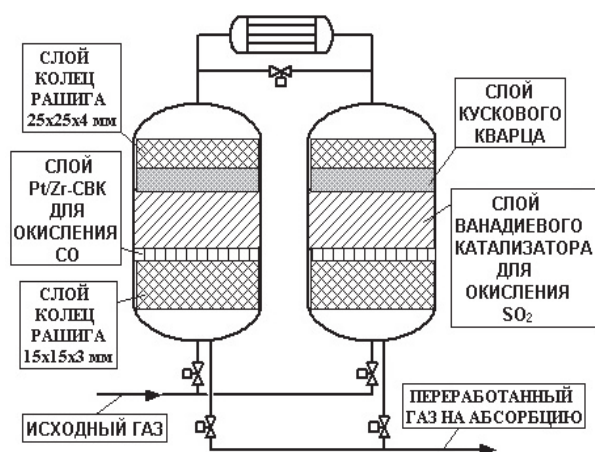


Рис. 12. Схема реверс-процесса окисления SO_2 с дополнительными слоями Pt/Zr-СВК для окисления CO .

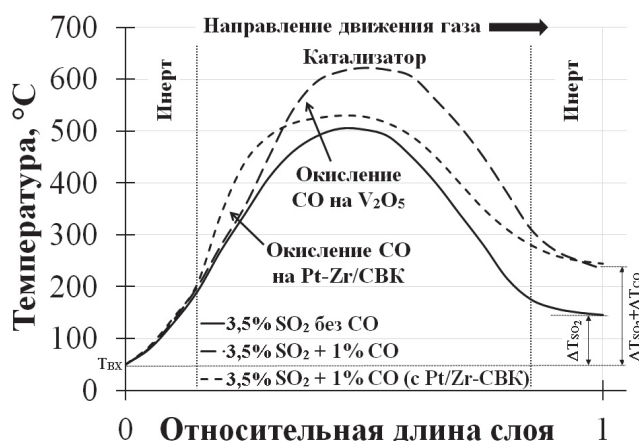


Рис. 13. Усредненные по времени профили температуры по длине слоя катализатора в реверс-процессе.

Предложенная модификация процесса позволяет практически полностью скомпенсировать снижение конверсии SO_2 , которое вызвано присутствием в таких газах оксида углерода и может составлять от 2-3% до 10-12% в зависимости от содержания CO , а также упростить управление процессом за счет существенного снижения дестабилизирующего влияния колебаний исходной концентрации CO .

Предложенная модификация может быть востребована предприятиями цветной металлургии в свете одновременного ужесточения экологических нормативов на выбросы диоксида серы и CO в атмосферу и происходящего сейчас внедрения высокоэффективных печей автогенной плавки, для отходящих газов которых характерно присутствие CO .

Технология локального производства SO_3 для кондиционирования дымовых газов угольных ТЭС.

Одной из наиболее важных экологических задач в угольной электроэнергетике является очистка дымовых газов ТЭЦ от пыли угольной золы. Известно, что впрыск небольших количеств SO_3 (5-20 ppm) в дымовые газы перед их поступлением в ЭСФ увеличивает электропроводимость летучей золы, усиливает адгезию и агломерацию твердых частиц, повышая тем самым эффективность пылеулавливания.

В настоящей работе были проанализированы технико-экономические показатели различных вариантов организации процесса получения SO_3 с использованием Pt/Zr-СВК и ванадиевого катализатора (рис. 14):

1 – Окисление SO_2 , содержащегося в дымовых газах угольных котлов, непосредственно в потоке дымовых газов: в низкотемпературной зоне между воздухоподогревателем и ЭСФ непосредственно в газовом тракте (1a) или в байпасном (1b); в высокотемпературной зоне между экономайзером и воздухоподогревателем непосредственно в газовом тракте (1c) или в байпасном (1d).

2 – Окисление в отдельном потоке с высокой концентрацией SO_2 .

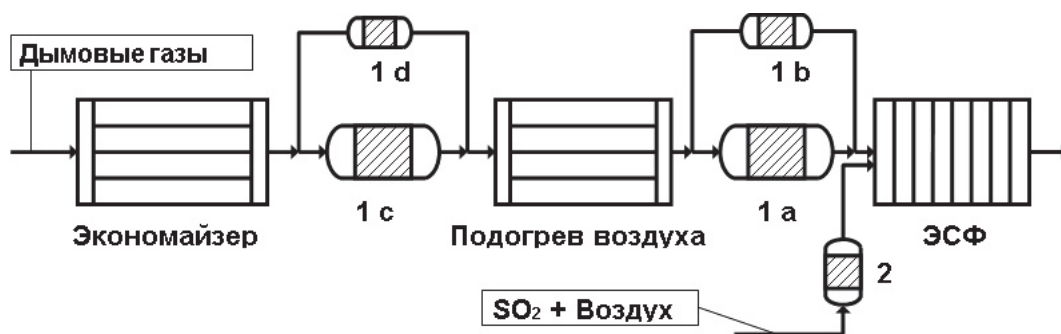


Рис. 14
Варианты
размещения
реактора
окисления
 SO_2 по
газоходу
ТЭС.

Было установлено, что оптимальным вариантом является производство SO_3 на Pt/Zr-СВК непосредственно на месте потребления из элементарной серы (вариант 2), поскольку по всем значимым параметрам процесса данная схема превосходит остальные варианты (1a-1d). К преимуществам такого процесса (рис. 15) можно отнести: полную независимость от расхода, состава и температуры дымовых газов; полное отсутствие пыли в потоке; возможность точного управления концентрацией получаемого SO_3 в широком диапазоне.

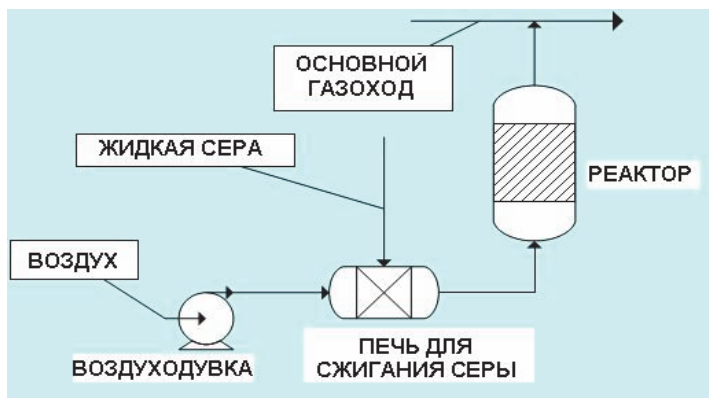


Рис. 15. Схема организации
процесса получения SO_3 для
кондиционирования дымовых
газов угольных ТЭС (вариант 2).

Использование Pt/Zr-СВК в этом варианте организации процесса кондиционирования позволяет создавать эффективные компактные реакторы с требуемой производительностью по SO₃ в диапазоне 10-20 м³/ч, способные стабильно работать в условиях относительно высоких теплотерь, характерных для небольших аппаратов. Примеры таких аппаратов приведены в таблице 3.

Таблица 3. Основные технологические параметры процесса производства SO₃ 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, °C	350	
Температура газов на выходе реактора, °C	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 воздухоудовки, кВт	0,2	1,4
Расход жидкой серы, кг/ч	22	154
Годовой расход серы, т (USD)	176 (19 700)	1232 (138 000)

Экономические оценки показывают, что предложенная схема производства SO₃ по сравнению с другими вариантами технологии кондиционирования (прямым впрыском SO₃) позволяет снизить капитальные затраты более чем в 10 раз (со ≈140 млн.руб. до 12-13 млн.руб. для котла мощностью 600 МВт), эксплуатационные расходы – более, чем в 1,5 раза (с ≈7,5 млн.руб./год до ≈4,6 млн.руб./год для 600 МВт котла). 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 ужесточающихся экологических нормативов.

Глава 4 посвящена пилотным испытаниям прототипа реактора кондиционирования отходящих газов угольных ТЭС на Pt/Zr-СВК.

На сернокислотном производстве ФГУП «Бийский олеумный завод» в байпас основному каталитическому реактору окисления диоксида серы была создана пилотная установка для тестирования платинового стекловолоконистого катализатора в процессе окисления SO₂. В Институте катализа СО РАН была наработана партия катализатора на Zr-Si стеклонosite с содержанием платины 0,02% для загрузки в реактор.

Исходный горячий газ, содержащий SO₂, 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 (рис. 16).

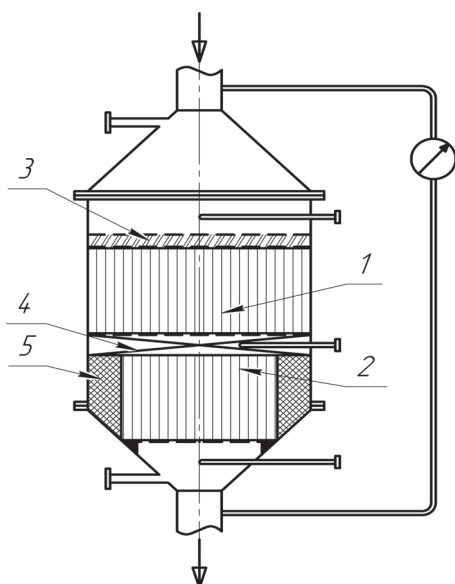


Рис. 16. Схема и внешний вид пилотного реактора окисления SO_2 в SO_3 : 1 и 2 – каталитические картриджи большого и малого диаметра; 3 – засыпка керамическая для обеспечения равномерности потока; 4 – крестовина для разделения; 5 – вата минеральная для заполнения пустот между 2 и корпусом реактора.

Катализатор размещался в пилотном реакторе в виде картриджей (рис. 17), представляющих собой скрученную многослойную спираль, состоящую из двух слоев Pt/Zr-СВК, между которыми проложена структурирующая сетка из нержавеющей стали (для 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. Такая конструкция картриджа позволяет оптимально сочетать высокую активность и устойчивость к дезактивации Pt/Zr-СВК в области низких температур (что особенно важно в условиях наличия существенных теплотерь, типичных для малогабаритных аппаратов) с высокой активностью ванадиевых катализаторов при температурах выше 400°C .

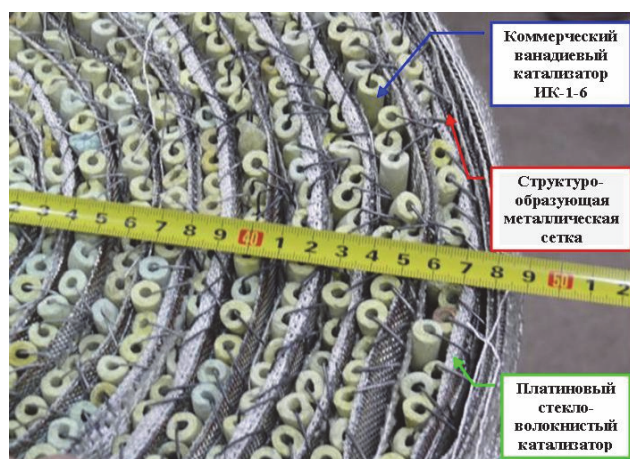


Рис. 17. Структура и внешний вид комбинированного каталитического картриджа.

На пилотной установке была достигнута производительность реактора по SO_3 более $3 \text{ м}^3/\text{ч}$, что достаточно для кондиционирования дымовых газов типового энергоблока угольной ТЭС мощностью 100 МВт (рис. 18).

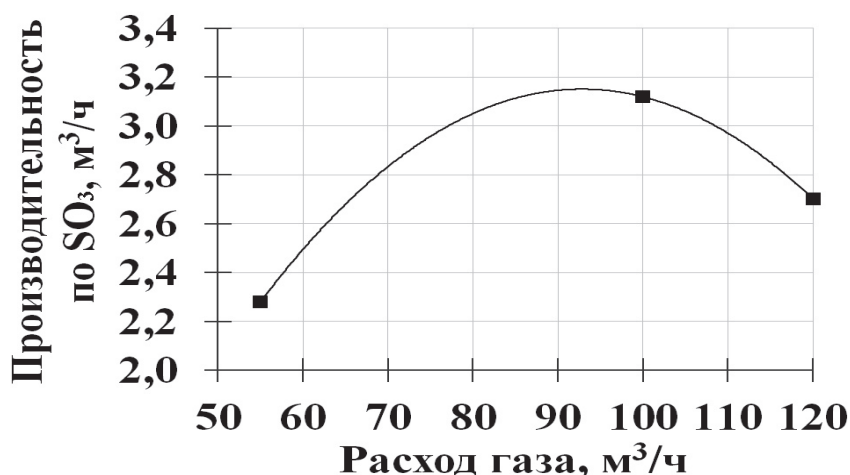


Рис. 18. Зависимость производительности реактора по SO₃ от расхода газа при T_{вх} = 400°C (точки – эксперимент).

Пилотные испытания Pt/Zr-CBK подтвердили его высокую активность и уникальную стойкость к дезактивации в области низких температур (ниже 400°C), а также показали перспективность промышленного применения предложенного компактного реактора по производству SO₃ в процессе кондиционирования дымовых газов угольных ТЭС.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Степень окисления SO₂ в SO₃ на Pt/Zr-CBK растет с уменьшением общего содержания Pt от 0,1 до 0,01% масс., а каталитическую активность Pt/Zr-CBK в этой реакции определяют мелкодисперсные частично заряженные кластеры Pt^{δ+} размером менее 1 нм, локализованные в объеме стекловолокон.

2. Температурный диапазон эффективной работы Pt/Zr-CBK в процессе окисления SO₂ в SO₃ 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-CBK 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 CO₂ Pt/Zr-CBK проявляет высокую активность (конверсия до 100% в диапазоне температур 250-300°C) и высокую стойкость к дезактивации в присутствии значительных количеств SO₂ (до 10% об.).

4. Сорбционная емкость Pt/Zr-CBK по SO₂ составляет до 20% масс., причем обязательным условием сорбции является присутствие O₂ либо в структуре стеклоткани, либо в газовой смеси.

5. Скорость реакций окисления SO₂ и CO хорошо описывается линейными по концентрациям реагентов кинетическими уравнениями, с учетом обратимости в реакции окисления SO₂; окисление SO₂ и CO на Pt/Zr-CBK происходит через их взаимодействие с O₂, хемосорбированным в объеме стекловолокна.

6. Предложенная модификация процесса окисления SO₂ в SO₃ для адиабатических контактных аппаратов действующих сернокислотных установок путем частичной замены ванадиевого катализатора на Pt/Zr-CBK позволяет:

- при размещении Pt/Zr-CBK на входе в первый слой катализатора снизить входные температуры газа в этот слой до ≈350°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-CBK 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-CBK позволяет:

- понизить максимальную температуру в зоне окисления SO_2 за счет предварительного окисления CO на Pt/Zr-CBK 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 ТЭЦ является окисление SO_2 на Pt/Zr-CBK 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.

9. Долгосрочные пилотные испытания компактного аппарата для локального производства небольших объемов SO_3 (до 10-20 $\text{м}^3/\text{ч}$) с использованием Pt/Zr-CBK на реальных газах сжигания элементарной серы показали полное отсутствие дезактивации Pt/Zr-CBK после 1000 часов эксплуатации. Созданный на основе Pt/Zr-CBK 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 РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. 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. (Загоруйко А.Н., Ванаг С.В., Бальжинимаев Б.С., Паукштис Е.А., Симонова Л.Г., Зыков А.М., Аничков С.Н., Хатсон Н.Д. Каталитическое кондиционирование дымовых газов в электростатических фильтрах угольных теплоэлектростанций // *Журнал Химической Инженерии*. – 2009. – V. 154. – № 1-3. – P. 325-332).

2. 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. (Бальжинимаев Б.С., Паукштис Е.А., Ванаг С.В., Сукнев А.П., Загоруйко А.Н. Стекловолоконистые катализаторы: Новые катализаторы окисления, каталитические технологии для защиты окружающей // *Катализ Сегодня*. – 2010. – V. 151. – № 1-2. – P. 195-199).

3. 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. (Загоруйко А., Бальжинимаев Б., Ванаг С., Лопатин С., Зыков А., Аничков С., Жуков Я., Янкилевич В., Проскоков Н., Хатсон Н. Новые каталитические процессы для кондиционирования дымовых газов в электростатических фильтрах угольных теплоэлектростанций // *Журнал Ассоциации по Контролю за Воздухом и Отходами*. – 2010. – V. 60. – P. 1002-1008).

4. 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.

5. 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.

6. 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.

7. 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.

8. 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.

9. Vanag S.V., Zagoruiko A.N. Process of combined oxidation of CO and SO_2 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.

10. Catalytic production of SO_3 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.

ВАНАГ СЕРГЕЙ ВЛАДИМИРОВИЧ

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

Автореф. дисс. на соискание учёной степени кандидата технических наук.
Подписано в печать 11.04.2012. Заказ № _____. Формат 60х84/16. Усл. печ. л. 1. Тираж 100 экз.
Отпечатано на полиграфическом участке издательского отдела Института катализа СО РАН
630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5