

УДК 66.074:66.097

Г. Б. Кожемякин, канд. техн. наук;

К. В. Белоконов, канд. техн. наук

(Запорожская государственная инженерная академия)

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ОКСИДА УГЛЕРОДА И ПРОПАНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Изучены интерметаллиды состава $NiAl_3$, Ni_2Al_3 , $NiAl$. Показано, что наибольшей каталитической активностью обладает система $NiAl_3$. Активность такой системы определяется присутствием фазы металлического никеля, интерметаллид Ni_2Al_3 выполняет роль каркаса.

Ключевые слова: оксид углерода, углеводороды, интерметаллидные катализаторы, активность, $Ni-Al$ сплавы.

Техногенными источниками загрязнения атмосферного воздуха оксидом углерода (СО) и углеводородами (C_mH_n) являются теплоэлектростанции, двигатели внутреннего сгорания, предприятия химической, нефтехимической и металлургической отраслей промышленности. Химические и биологические свойства оксида углерода и углеводородов, а также их значительные объемы в газовых выбросах обуславливают повышенную экологическую опасность в районе объектов, где они образуются. Концентрация СО и C_mH_n в выбросах многих указанных источников не соответствует установленным нормативам газовых выбросов и служит фактором интенсивного ухудшения экологического состояния городской атмосферы. Загрязненный оксидом углерода и углеводородами воздух наносит значительный ущерб фауне, флоре и здоровью человека. Оксид углерода вызывает тяжелые токсикозы нервной системы, нарушает углеводный и фосфорный обмены, повышает опасность сердечно-сосудистых заболеваний. Углеводороды менее токсичны, но оказывают отрицательное действие на центральную нервную систему, провоцируют онкологические заболевания, могут способствовать развитию бронхиальной астмы.

Основная масса выбросов СО образуется при отжиге огнеупоров (до 5 кг/т продукции), при графитировании электродов (75 кг/т продукции), в содовом производстве. Оксид углерода выбрасывается в больших количествах с агломерационными (100-900 т/сут),

ваграночными газами (190 кг/т продукции), а также при регенерации каталитического крекинга углеводородов нефти. Предполагают, что общее количество выбросов СО в атмосферу достигает 300 млн т в год [1].

На долю агломерационных газов приходится около 60 % выбрасываемого СО. В связи с большими объемами выброса агломерационных газов с учетом фоновых концентраций способ их рассеяния в атмосфере даже при высоких трубах не обеспечивает требуемый уровень СО в приземном пространстве. Для его достижения требуется снизить содержание СО в газах на 70–100 %.

Источниками выбросов различных углеводородов являются химические, коксохимические, нефтехимические производства, а также предприятия, использующие в технологическом процессе органические растворители (например, для нанесения лаков, красок на деревянные, металлические, полимерные изделия).

Большие концентрации ароматических углеводородов, в том числе и канцерогенных, выделяются в производстве сажи, нефтяных окисленных битумов и кровельных материалов (таких как рубероид, пергамон), в процессе пекоподготовки смолоперерабатывающего цеха некоторых коксовых заводов. С отработанным воздухом выделяется от 60 до 60 000 мкг/100 м³ 3,4-бенз(а)пирена и до 20–30 г/м³ других полициклических ароматических углеводородов.

Предприятие по производству электродов выделяет в окружающую среду около 4–5 млн м³ газа в час, содержащего смолистые вещества, представляющие собой смесь полициклических ароматических углеводородов, СО и другие примеси. В качестве индикатора канцерогенной опасности выбросов предприятий производства электродов общепризнан 3,4-бенз(а)пирен, содержание которого в смолистых веществах аэрозольной части колеблется от 0,8–0,10 до 1–2 %. В среднем предприятие выделяет около 60–80 кг бенз(а)пирена в сутки [2].

Для снижения концентраций СО и C_mH_n в выбросах наиболее широко применяют сорбционный, термический и каталитический методы [3].

Методы абсорбции широко применяются в химической промышленности для очистки технологических газов от различных примесей, в том числе от СО [4]. Однако применить их к технологическим газам производств металлургической отрасли практически невозможно

из-за больших расходов очищаемого газа, сложной технологической схемы очистки от пыли и других примесей, высокого давления и большой стоимости.

Методы адсорбционной очистки газов чаще всего применяются для обезвреживания технологических газов от примесей веществ, находящихся в парообразном состоянии. Эти методы имеют существенные недостатки: они требуют больших капитальных затрат, материалоёмки, а главное – не обеспечивают в ряде случаев требуемой степени очистки газов.

Методы термического дожигания СО основаны на дожигании его до CO_2 при высоких температурах (800...1200°C). Этот метод может быть применен при концентрации СО более 12 %, т. е. в том случае, когда содержание СО превышает предел воспламенения газовой смеси. При использовании термического метода, несмотря на высокую степень окисления органических веществ, не всегда удаётся обеспечить ПДК образующегося оксида углерода в воздухе. Поэтому в ряде случаев этот метод используется только на первой ступени очистки.

Одним из эффективных процессов обезвреживания газовых выбросов от СО и C_mH_n является каталитический метод. Каталитический процесс нейтрализации продуктов горения протекает, как правило, при температуре выше 300°C и при малых временах контакта, что связано с большими скоростями потока промышленных выбросов. Основные преимущества каталитического способа по сравнению с термическим способом дожигания заключаются в ряде его технологических и эксплуатационных свойств, обеспечивающих его высокую эффективность и экономичность, отсутствие вредных побочных явлений.

Ужесточение санитарных норм состояния окружающей среды заставляет искать эффективные катализаторы для обезвреживания отходящих газов промышленных установок и двигателей внутреннего сгорания [4].

Для каталитической очистки от СО и C_mH_n могут применяться как металлические, так и оксидные катализаторы. Однако при использовании оксидных катализаторов достаточно высокая скорость контактного процесса может быть достигнута только при сравнительно высоких температурах (300–400 °C). Оксиды некоторых металлов

по значению удельной каталитической активности могут быть расположены в следующий ряд [5]:



Удельные каталитические активности приведенных оксидов при температуре 300 °С различаются более чем на пять порядков. Оксиды кобальта, меди, никеля и железа обладают наибольшей каталитической активностью.

Металлические катализаторы характеризуются более высокой активностью в отношении реакции взаимодействия с СО и C_mH_n , чем оксидные. По удельной каталитической активности при температуре 180 °С ряд некоторых металлов может быть расположен в следующей последовательности [6]:



Из благородных металлов наибольшей активностью в этом ряду обладают никель, кобальт и железо, причем удельная каталитическая активность кобальта в 2,1 раза, а железа в 16 раз меньше активности никеля. Платина и палладий обладают наилучшими каталитическими свойствами в отношении реакции окисления СО и C_mH_n . Однако удельные каталитические активности платины и палладия немного выше активности никеля: платина активнее никеля в 6 раз, а палладий – в 5 раз. С другой стороны, никель значительно активнее оксидных катализаторов: удельная каталитическая активность его при температуре 180 °С на три порядка выше активности оксида кобальта и на шесть порядков выше активности оксида цинка при 300 °С. Таким образом, в качестве низкотемпературных катализаторов окисления СО и C_mH_n более целесообразно применять никелевые и кобальтовые катализаторы. Если, однако, учесть более высокую активность, а также меньшую стоимость и дефицитность никеля по сравнению с кобальтом, то выбор никелевых катализаторов для промышленного применения в процессах окисления СО и C_mH_n следует признать наиболее рациональным. При этом к числу наиболее эффективных катализаторов относятся материалы, содержащие интерметаллидные соединения никеля, что связывают с его способностью к переносу активного кислорода, участвующего в процессе окисления. В связи

с этим представляется перспективным изучение свойств интерметаллидов этих металлов в качестве катализаторов.

В данной работе интерес представляло изучение интерметаллидных систем, синтезированных на основе соединения NiAl_3 . Подобный выбор связан с тем, что высокая активность никеля в реакциях окисления CO и C_mH_n подтверждена многочисленными публикациями, как в отечественной, так и зарубежной литературе [7, 8]. Проведенные ранее исследования показали, что активным в реакции окисления CO и C_mH_n оказался лишь многофазный интерметаллид NiAl_3 , в то время как однофазные NiAl и Ni_2Al_3 проявили настолько низкую активность в исследуемом процессе, что использование их в качестве катализаторов окисления CO и C_mH_n не является целесообразным. В связи с этим вопрос о природе каталитической активности многофазной системы NiAl_3 (содержащей также Ni_2Al_3 и металлический Ni) нуждается в более детальном рассмотрении.

Отправной точкой наших представлений является d-характеристика переходного металла. Под ней понимается степень перекрывания d-орбиталей переходного металла и образованием на поверхности рельефа электронной плотности. Причиной его возникновения является разрыв связей Ni-Al с последующим образованием субчастиц со связью Ni-Ni . Образование на поверхности зерен скелетного никеля «пучностей» и «впадин» электронной плотности определяет каталитическую способность скелетного никеля. Степень дисперсности и значение d-характеристики – взаимно конкурирующие величины: чем больше дисперсность, тем меньше d-характеристика. Поэтому необходимо создавать скелетный металл, в котором было бы оптимальное отношение величин дисперсности и d-характеристики и максимальная каталитическая способность.

Скелетные никелевые катализаторы, полученные из интерметаллических фаз сплава Ni-Al , пригодны для получения одного и того же переходного металла – скелетного никеля – с различными d-характеристиками. Так как процессы выщелачивания указанных фаз протекают с различной скоростью, то условия образования кристаллических зародышей скелетного никеля и условия их роста должны быть разными. В результате d-характеристики скелетного никеля, полученного выщелачиванием из интерметаллических фаз, должны быть различными.

Сильное влияние на d-характеристику будут оказывать также примеси невыщелоченных фаз.

Для подтверждения выдвинутого предположения была исследована каталитическая активность интерметаллидов NiAl_3 , Ni_2Al_3 , NiAl в условиях процесса окисления CO и пропана (C_3H_8). Для проведения исследований были приготовлены фазы NiAl_3 , Ni_2Al_3 , NiAl при использовании стехиометрических соотношений компонентов и с последующей гомогенизацией.

Установлено, что наибольшую активность в процессе конверсии CO и C_3H_8 проявил образец состава NiAl_3 : конверсия исходных веществ на данном катализаторе монотонно возрастает на всем интервале исследуемых температур, максимальное значение достигается при $T = 300^\circ\text{C}$. Конверсия CO составляет 100 %, конверсия C_3H_8 – 90 % (рис. 1 а, б), что близко к термодинамически возможным при данной температуре [9].

Системы состава Ni_2Al_3 и NiAl не проявили заметной каталитической активности в реакции окисления CO и C_3H_8 : конверсии исходных веществ не превышают 15 % даже при температуре 250°C (рис. 1 а, б). Следовательно, использование соединений состава Ni_2Al_3 и NiAl в качестве катализаторов процесса окисления оксида углерода и углеводородов не целесообразно.

Далее была исследована каталитическая активность массивного никелевого образца, представляющего собой порошок никеля (марки ПНЭ-1) с размером частиц 100–150 мкм. Установлено, что каталитическая активность его близка к активности многофазной системы на основе NiAl_3 .

Металлический никель проявляет большую каталитическую активность уже в начальный период времени, активность его плавно возрастает с повышением температуры, достигая максимального значения в исследованном температурном интервале при $T = 300^\circ\text{C}$. Конверсия CO и C_3H_8 на металлическом никеле в начальный период окисления превышает аналогичную на NiAl_3 в 1,3–1,5 раза.

Однако использование металлического никеля в качестве катализатора процесса окисления CO и C_3H_8 не является целесообразным ввиду того, что он будет подвергаться закоксовыванию в гораздо большей степени, чем интерметаллид на основе никеля, вследствие чего его дезактивация будет происходить гораздо быстрее.

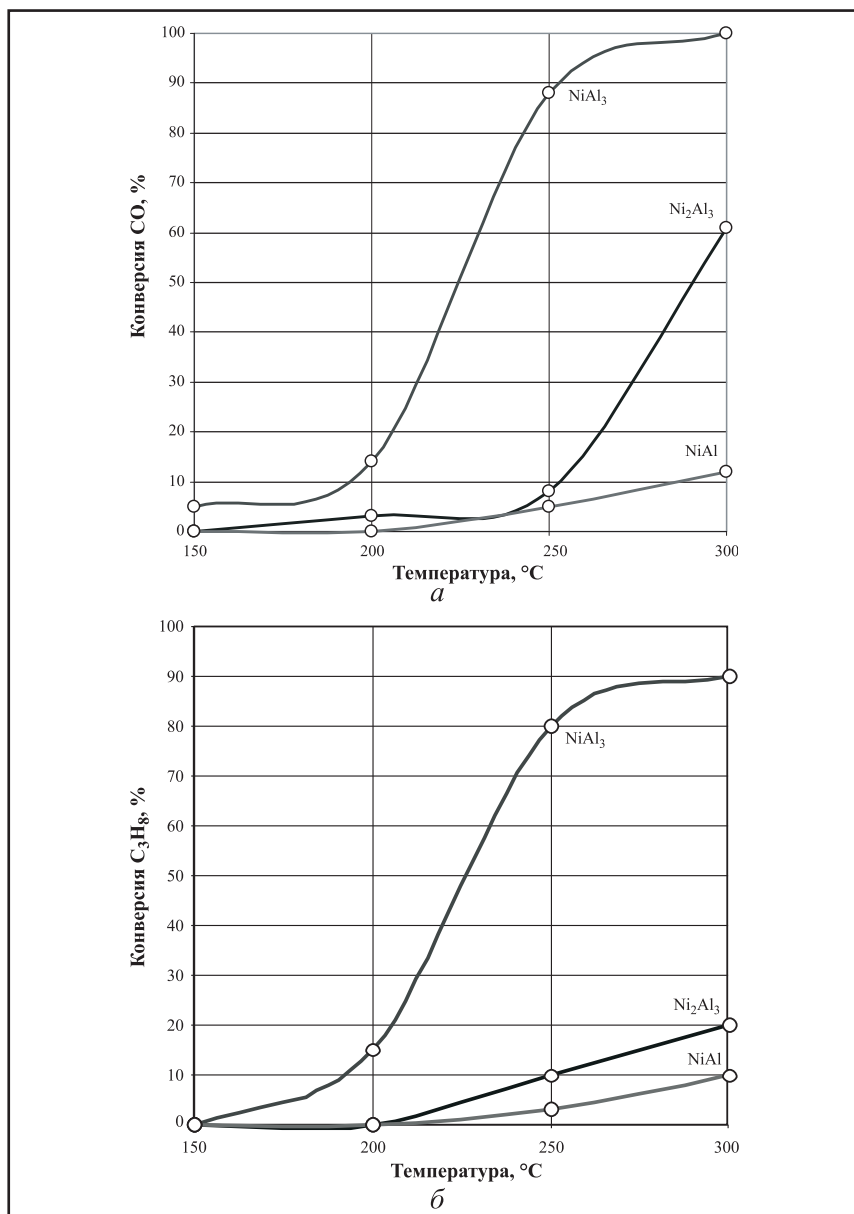


Рис. 1. Результаты каталитических экспериментов для системы Ni-Al: а – конверсия CO; б – конверсия C₃H₈.

Таким образом, авторы работы предполагают следующий механизм образования каталитической системы. При дроблении полученного образца интерметаллида, содержащего фазы Ni, NiAl₃, Ni₂Al₃, линия разлома наиболее вероятно проходит по границам раздела основной фазы NiAl₃ и крупных кристаллитов никеля, так что весь металлический никель после измельчения слитка находится на поверхности гранулы. Другими словами, активные центры реакции окисления оксида углерода и углеводорода располагаются в доступных для реагентов местах, в поверхностном, а не объемном состоянии. Роль фазы Ni₂Al₃ при этом сводится к упрочнению структуры катализатора, образуя твердый и достаточно инертный каркас.

Разработанные катализаторы предпочтительны и с экономической точки зрения. Очистка отходящих газов путем окисления в каталитических процессах при использовании катализаторов происходит при температурах на несколько сотен градусов Цельсия ниже, чем в термических процессах. Средняя температура каталитического процесса составляет 300–420 °С, а в термических процессах – от 800 до 1200 °С. Вследствие этого обстоятельства эксплуатационные затраты при термических процессах из-за стоимости горючего примерно в пять раз превышают затраты на эксплуатацию каталитической установки. Расчёты показывают, что использование интерметаллидных Ni-Al катализаторов экономичнее порошкообразного катализатора с содержанием 0,55 % масс. Pd в 34 раза и в 64 раза дешевле использования гранулированного катализатора с подложкой из γ -Al₂O₃ и с содержанием палладия 4,0 % масс. Pd (расчёт вели на 1 кг катализатора).

1. Румянцев В. Р. Техногенное загрязнение – угроза безопасной жизнедеятельности человека // В. Р. Румянцев, К. В. Белоконь // Безпека життєдіяльності в навколишньому і виробничому середовищах : матеріали міжнар. наук.-практ. конф. (20.01-20.02.2011 р., Харків) : тези доповідей. – Х. : ХНАМГ, 2011. – С. 112-113.
2. Денисов С. И. Улавливание и утилизация пылей и газов: учеб. пособие для студ. высш. учеб. зав. / С. И. Денисов. – М. : Металлургия, 1991. – 320 с.
3. Виноградов С. С. Методы и оборудование для очистки и обезвреживания выбросов в атмосферу / С. С. Виноградов, И. А. Васильева // Экология производства. – 2007. – №1. – С. 39-43.

4. *Ладыгичев М. Г.* Зарубежное и отечественное оборудование для очистки газов : справ. изд. / *М. Г. Ладыгичев, Г. Я. Бернер.* – М. : Теплотехник, 2004. – 696 с.
5. Исследование каталитических свойств материалов на основе оксидов переходных металлов и церия / *И.В. Романова, И.А. Фарбун, С.А. Хайнаков и др.* // Доповіді Національної академії наук України. – 2008. – №10. – С. 154-159.
6. *Борщ В. Н.* Многокомпонентные металлические катализаторы глубокого окисления СО и углеводородов / *В. Н. Борщ, Е. В. Пугачева, С. Я. Жук и др.* // Доклады Академии наук. – 2008. – № 419 (6). – С. 775-777.
7. *Колесников М. И.* Катализ и производство катализаторов / *М. И. Колесников.* – М. : Техника, 2004. – 400 с.
8. *Григорян Э. А.* Катализаторы XXI века / *Э. А. Григорян, А. Г. Мержанов* // Наука – производству. – 1998. – №3 (5). – С. 30 – 41.
9. *Серета Б. П.* Теорія будови рідкого, кристалічного та аморфного стану речовини : навч. посіб. / *Б. П. Серета.* – Запоріжжя: ЗДІА, 2008. – 238 с.

Кожемякін Г. Б., Белокоп К. В. ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ КАТАЛІТИЧНОГО ЗНЕШКОДЖЕННЯ ОКСИДУ ВУГЛЕЦЮ ТА ПРОПАНУ З ВИКОРИСТАННЯМ ІНТЕРМЕТАЛІДНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ

Вивчені інтерметаліди складу $NiAl_3$, Ni_2Al_3 , $NiAl$. Показано, що найбільшою каталітичною активністю володіє система $NiAl_3$. Активність такої системи визначається присутністю фази металевого нікелю, інтерметалід Ni_2Al_3 виконує роль каркаса.

Ключові слова: оксид вуглецю, вуглеводні, інтерметалідні катализатори, реакція окислення, активність, Ni-Al сплави.

Kozhemyakin G., Bielokon K. THE RESEARCH OF THE PROCESS OF CATALYTIC NEUTRALIZATIONS OF CARBON OXIDE AND PROPANE USING INTERMETALLIDE CATALYSTS

Intermetallides composition of $NiAl_3$, Ni_2Al_3 , $NiAl$ were studied. It was shown that $NiAl_3$ system has possessed the most catalytic activity. Such system activity is determined by the presence of the metallic nickel phase. Ni_2Al_3 intermetallide is used as frame.

Keywords: carbon oxide, hydrocarbons, intermetallide catalysts, activity, Ni-Al alloys.