

УДК 661.566.7+661.981

DOI: 10.15372/ChUR2020221

Технологии комплексной низкотемпературной каталитической очистки промышленных газовых выбросов от NO_x и N_2O в производстве азотной кислоты

В. А. ЧУМАЧЕНКО, Л. А. ИСУПОВА, Ю. А. ИВАНОВА, Е. В. ОВЧИННИКОВА, С. И. РЕШЕТНИКОВ, А. С. НОСКОВ

*Институт катализа СО РАН,
Новосибирск (Россия)**E-mail: vachum@catalysis.ru*

(Поступила 25.11.19; после доработки 09.01.20)

Аннотация

Представлены результаты анализа причин образования оксида азота(I) (парникового газа с CO_2 -эквивалентом 310) на современных производствах неконцентрированной азотной кислоты, оценены масштабы годовой эмиссии N_2O в зависимости от условий работы конвертера аммиака и метода удаления оксидов азота NO_x . Предложена технологическая схема комплексной низкотемпературной очистки отходящих газов от NO_x и N_2O с применением V/Al катализатора селективного каталитического восстановления (СКВ) NO_x аммиаком и Cs/ Co_3O_4 катализатора разложения N_2O . Проведено математическое моделирование двухслойного каталитического реактора; определены величины загрузки катализаторов СКВ NO_x и разложения N_2O , обеспечивающие экологически безопасные нормы выбросов оксидов азота.

Ключевые слова: оксиды азота, оксид азота(I), закись азота, комплексная очистка, катализаторы СКВ, катализаторы низкотемпературного разложения оксида азота(I), производство азотной кислоты

ВВЕДЕНИЕ

Качество окружающей среды влияет на судьбы мирового сообщества, а основные загрязнители воздуха и воды не признают национальных границ. По выражению крупного американского химика, руководителя Центра каталитических исследований компании Air Products Дж. Армора [1], “простые очевидные решения уже опробованы, пора обратить внимание на более продвинутые и эффективные методы, в которых катализ призван сыграть решающую роль”.

Каталитические технологии стали общепринятым способом уменьшения вредного воздействия техногенных газовых выбросов на атмосферу в промышленных мегаполисах.

Оценки зарубежных специалистов свидетельствуют [2], что около одной трети мирового рынка катализаторов, превышающего 30 млрд долл.,

приходится на катализаторы для защиты окружающей среды, и этот сектор катализаторной отрасли имеет тенденцию устойчивого опережающего роста. Каталитическая очистка широко применяется в автомобильном транспорте, при производстве продуктов органического и нефтехимического синтеза, минеральных удобрений, серы и др. Для соблюдения постоянно ужесточающихся требований федерального законодательства по ограничению эмиссии вредных веществ в атмосферу применяют два различных подхода. Во-первых, разрабатываются более эффективные и селективные базовые технологии, в ходе которых образуется меньшее количество отходов, подлежащих утилизации либо обезвреживанию. Во-вторых, постоянно совершенствуются технологические процессы и конструктивное оформление аппаратов

экологического назначения. Оба подхода дают мощный толчок к фундаментальному развитию науки о катализе и ускоренному обновлению “катализаторного парка”.

К числу токсичных и озоноразрушающих веществ относятся оксиды азота(II), (IV) и (I) – NO, NO₂ и N₂O соответственно, которые выделяются при производстве неконцентрированной азотной кислоты. На необходимость комплексного решения этой проблемы обратили внимание в начале 2000-х годов [3].

Очистка отходящих газов в производстве азотной кислоты, в первую очередь, предполагает удаление высокотоксичных оксидов азота NO_x (NO и NO₂), поскольку их среднесуточные предельно допустимые концентрации (ПДК) в атмосфере составляют всего 0.04 и 0.06 мг/м³ соответственно [4]. Содержание в атмосфере оксида азота(I) не нормировано, однако Киотский протокол 1997 г. квалифицирует N₂O (другие названия – закись азота, монооксид диазота) как опасный парниковый газ с CO₂-эквивалентом 310, который вызывает разрушение озонового слоя. Предприятия химической промышленности “поставляют” ~29 % от общей антропогенной эмиссии N₂O, а промышленные установки по производству азотной кислоты относятся к числу крупнейших источников как “обычных” оксидов азота (NO_x), так и N₂O, концентрация последнего в отходящих газах составляет обычно от 1000 до 2000 м. д. [5]. Фактор эмиссии оксида азота(I) в среднем оценивается в 7 кг N₂O на 1 т HNO₃, но может составлять для конвертеров, работающих при высоком давлении, 12–20 кг/т, при среднем давлении – 7–8 кг/т, а при атмосферном давлении – 3–5 кг/т. Согласно данным Института химических исследований Каталонии (Таррагона, Испания), приведенным в сообщении на 6-м Форуме по катализу, организованном фирмой H.Topsøe, средняя величина эмиссии на 75 заводах азотной кислоты в 15 странах ЕС составляет 2–9 кг N₂O на 1 т HNO₃ при диапазоне 500–1500 м. д. N₂O. Считается, что общемировые выбросы оксида азота(I) в производстве азотной кислоты составляют около 400 тыс. т/год, что делает установки азотной кислоты крупнейшим стационарным источником промышленной эмиссии N₂O. Вследствие этого в рамках Киотского протокола многие развитые индустриальные страны (США, Германия и другие страны ЕС) вводят жесткие лимиты на выбросы N₂O для действующих и проектируемых производств азотной кислоты.

Участники “круглого стола”, организованного в марте 2019 г. по инициативе Совета Федерации, отмечали [6], что “в Российской Федерации ведется активная работа по законодательному обеспечению создания и функционирования государственной системы мониторинга и контроля выбросов парниковых газов”. В настоящее время приняты базовые нормативно-правовые акты, определяющие архитектуру государственного регулирования выбросов парниковых газов. К ним относятся:

1) Климатическая доктрина Российской Федерации, утвержденная Распоряжением Президента Российской Федерации от 17.12.2009 г. № 861-рп.

2) Комплексный план реализации Климатической доктрины на период до 2020 г., утвержденный распоряжением Правительства Российской Федерации от 25.04.2011 г. № 730-р.

3) Указ Президента Российской Федерации от 30.09.2013 г. № 752 “О сокращении выбросов парниковых газов”.

4) План мероприятий по обеспечению к 2020 г. сокращения объема выбросов парниковых газов, утвержденный распоряжением Правительства Российской Федерации от 02.04.2014 г. № 504-р.

Акцент государственной политики делается на создание системы государственного мониторинга выбросов парниковых газов, а также на поддержку реализации добровольных проектов сокращения выбросов парниковых газов хозяйствующими субъектами. В то же время предприятия подходят к этому вопросу исходя из своих экономических и технических возможностей.

В ноябре 2015 г. в Париже состоялась конференция ООН по климату, на которой Российская Федерация поддержала новое соглашение в рамках Рамочной конвенции ООН об изменении климата (1992 г.) взамен Киотского протокола (1997 г.). Россия рассчитывает к 2030 г. уменьшить выбросы парниковых газов до 70 % от уровня 1990 г. Выработка новых эффективных экономических факторов должна стимулировать экономику к более широкому применению современных технологий борьбы с парниковыми газами, в том числе с N₂O.

В настоящей статье рассматриваются возможности реализации комплексной низкотемпературной каталитической очистки газовых выбросов, образующихся при производстве азотной кислоты (“хвостовые газы”, tail gases), от оксидов азота (NO, NO₂) и оксида азота(I) (N₂O) в одном реакторе.

ОБРАЗОВАНИЕ ОКСИДА АЗОТА(II) ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

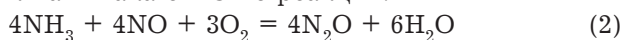
Технологические схемы производства азотной кислоты включают реактор каталитического окисления аммиака с котлом-утилизатором, теплообменники, абсорбционную колонну, реактор каталитической очистки от оксидов азота и вспомогательное оборудование. В зависимости от схемы производится процесс каталитического окисления аммиака при атмосферном, среднем или высоком давлении. Окисление аммиака в агрегатах малой мощности 45–50 тыс. т/год осуществляется при атмосферном давлении на стадии конверсии аммиака и давлении 3.5 бар на стадии абсорбции (комбинированные схемы); системы УКЛ имеют номинальную мощность 120 тыс. т/год и действуют под единым давлением 7.16 бар; в крупнотоннажных агрегатах АК-72 (АК-72М) производительностью 360–380 тыс. т/год окисление аммиака происходит при давлении 4.2–4.7 бар, а абсорбция – при давлении 10–11 бар. Остаточное содержание NO_x после поглотительных колонн составляет 0.05–0.08 об. % в системах УКЛ, 0.1–0.15 об. % в системах АК-72. В числе причин, которые приводят к эмиссии N_2O при производстве азотной кислоты, можно назвать следующие:

- гомогенное взаимодействие NH_3 с O_2 перед сетками из-за перегрева реакционной смеси (предкатализ);

- протекание в процессе окисления аммиака на Pt/Rh сетках побочной реакции:



- взаимодействие проскочившего через сетки аммиака с NO по реакции:

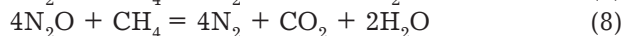
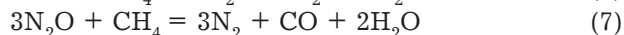
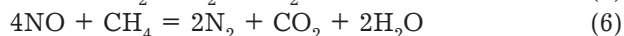
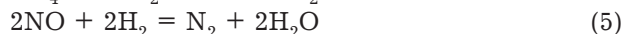
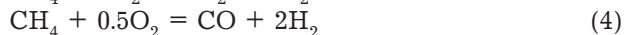
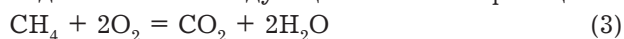


- избыточная подача NH_3 в реактор селективного восстановления NO_x (протекающие при этом реакции приведены ниже).

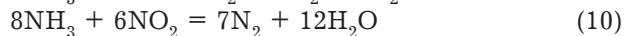
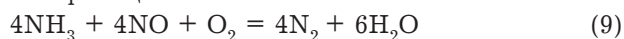
Таким образом, количество выделившегося N_2O зависит как от условий работы конвертера аммиака и типа применяемых сеток, так и от условий очистки от NO_x .

Удаление оксидов азота из отходящих газов путем их восстановления до молекулярного азота (процессы DeNO_x) может производиться различными методами. *Селективное некаталитическое восстановление* происходит при температурах выше 800 °С, в этих условиях NO_x восстанавливается аммиаком без катализатора. Использование катализатора позволяет проводить восстановление NO_x при значительно более низких температурах.

В процессе *неселективного каталитического восстановления* (при отсутствии кислорода) в качестве восстановителей могут использоваться продувочные газы аммиачного цикла (в основном H_2), углеводороды (природный газ, пропан, бутан), при этом восстанавливаются не только NO_x , но и N_2O . Температура процесса зависит от природы катализатора и вида восстановителя [3, 7]. В крупнотоннажных агрегатах азотной кислоты АК-72 очистка отходящих газов от NO_x производится методом высокотемпературного восстановления природным газом на Pd-содержащих катализаторах при 720–770 °С [8], вместе с тем уровень N_2O в отходящих газах не превышает 50 м. д., и дополнительная очистка от N_2O не требуется. Можно отметить, что при неоптимальном соотношении O_2/CH_4 восстановление оксидов азота метаном может сопровождаться появлением в отходящих газах таких загрязнителей, как парниковые газы CO_2 и CH_4 , а также CO . При использовании природного газа вначале происходит “выжиг” кислорода, а затем восстановление оксидов азота по следующим основным реакциям:



Селективное каталитическое восстановление (СКВ) NO_x аммиаком происходит в присутствии кислорода и протекает при температурах 200–450 °С. В литературе описано большое количество катализаторов в виде нанесенных оксидов MnO_2 , CuO , Fe_2O_3 , а также цеолитные системы для низкотемпературного СКВ [9–12]. В России коммерческое применение нашли алюмованадиевые катализаторы типа АВК-10, АОК-78-55 на основе V_2O_5 , в т. ч. модифицированные MnO_2 [8, 13], и алюмомедноцинковый катализатор АМЦ-10. Алюмованадиевые катализаторы широко используются для очистки выхлопных газов от NO_x , они наиболее активны и наименее чувствительны к каталитическим ядам [14, 15]. При восстановлении оксидов азота аммиаком протекают следующие основные реакции:



Возможно также протекание побочных реакций, приводящих к получению N_2O :



ТАБЛИЦА 1

Промышленные установки по производству азотной кислоты и оценка ежегодных выбросов N_2O

Схема производства	Количество установок (в т. ч. в РФ), шт.	Годовая эмиссия N_2O от 1 установки, т	Общая годовая эмиссия (в т. ч. в РФ), т
Комбинированная 1/3.5	43	200	8600
УКЛ-7.3	80	457	36 560
АК-72	12 (9)	10–100	(90–900)
АК-72М	3 (1)	3000	9000 (3000)

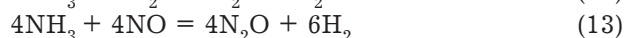
ТАБЛИЦА 2

Уровень эмиссии N_2O в типовых схемах производства азотной кислоты до и после реактора каталитической очистки от NO_x [16]

Схема производства	Способ очистки от NO_x	Концентрация N_2O , м. д.	
		Вход	Выход
Комбинированная 1/3.5	Селективное восстановление NH_3 (~280...300 °С)*	500–800	900–1200
УКЛ-7.3	Высокотемпературное восстановление CH_4 (~700 °С)	870–1390	20–50
УКЛ-7.3	Селективное восстановление NH_3 (~280...300 °С)*	~560	~780
УКЛ-7.3	Селективное восстановление NH_3 (~280...300 °С)**	900–1200	900–1000
АК-72	Высокотемпературное восстановление CH_4 (~700 °С)	1000–1200	3–50

*Из-за колебания содержания оксидов азота в отходящих газах при недостаточно прецизионной регулировке дозирования аммиака возможна подача избыточного количества NH_3 для восстановления NO_x ; избыток аммиака приводит к продуцированию в реакторе дополнительного количества N_2O .

**При точном дозировании аммиака в реактор селективной очистки продуцирования N_2O практически не происходит.



Селективное каталитическое восстановление оксидов азота аммиаком на указанных выше катализаторах применяется в схемах УКЛ-7 и в устаревших установках малой мощности, работающих по комбинированной схеме. Однако в условиях низкотемпературного СКВ уровень N_2O не уменьшается, более того, оксид азота(I) может образоваться при избыточном дозировании аммиака по реакции (13) [16].

В развитых индустриальных странах распространены установки по производству азотной кислоты со средним давлением на стадии конверсии аммиака и повышенным давлением на стадии абсорбции. Благодаря высокому технологическому уровню обеспечивается очень низкое содержание NO_x в “хвостовых газах”. В России эффективной абсорбционной системой оснащены только модернизированные агрегаты АК-72М. Холод испарения жидкого аммиака используется для более эффективного отвода тепла в абсорбционной колонне, в результате этого повышается степень абсорбции оксидов азота. В схеме АК-72М вместо высокотемпературной очистки отходящих газов на Pd-содержащем катализаторе АПК-2 применена низ-

котемпературная очистка аммиаком на алюмомедноцинковом катализаторе АМЦ-10 при температурах 280–300 °С [8, 17]. Однако из-за высокого содержания N_2O в этом случае требуется организация очистки от него (табл. 1).

В табл. 1 приведены оценки среднегодовых выбросов оксида азота(I) в производстве неконцентрированной азотной кислоты (55–60 %) в РФ и СНГ, а в табл. 2 – оценочные данные по содержанию N_2O с учетом способа каталитической очистки отходящих газов после абсорбера от оксидов азота.

Согласно проведенному в работе [16] анализу (табл. 2), в схемах, где применяется высокотемпературное восстановление природным газом, содержание N_2O невысоко, и поэтому дополнительной очистки не требуется. В схемах, использующих СКВ аммиаком, содержание N_2O в отходящих газах может достигать 1500 м. д., и в этом случае очистка от оксида азота(I) необходима.

Таким образом, основными источниками выбросов N_2O в производстве азотной кислоты в Российской Федерации являются установки УКЛ и АК-72М, оснащенные низкотемпературной очисткой от NO_x на основе процесса СКВ аммиаком. На установках с высокотемпе-

ратурной каталитической очисткой выбросы N_2O весьма малы.

СПОСОБЫ УДАЛЕНИЯ N_2O . КОМПЛЕКСНАЯ ОЧИСТКА ОТ ОКСИДОВ АЗОТА NO_x И N_2O

Перечисленные выше причины образования оксида азота(I) в производстве азотной кислоты обуславливают разные способы снижения его выбросов. К группе **первичных методов** (primary abatement), способствующих подавлению образования N_2O в процессе окисления аммиака и во вторичных процессах взаимодействия продуктов реакции с “проскочившим” аммиаком, относится оптимизация состава пакета платиноидных сеток и условий их работы, создание свободных объемов для гомогенного разложения N_2O при высоких температурах. **Вторичные методы** (secondary abatement) предусматривают установку катализатора для разложения N_2O непосредственно после пакета сеток. Компаниями Yara, BASF, J. Matthey, Heraeus предложены высокотемпературные катализаторы на основе драгоценных металлов или оксидов металлов, нанесенных на керамические носители. Например, по одному из проектов, реализованных фирмой Heraeus (Германия), “вторичный” катализатор для разложения оксида азота(I) HR-SC помещен в корзину сразу под пакетом сеток. Катализатор представляет собой алюмооксидные кольца Рашига $8 \times 8 \times 2$ мм, с актив-

ным компонентом – драгоценным металлом [18]. К **третичным методам** (tertiary abatement) относится удаление N_2O (при этом также удаляется и NO_x) из “хвостовых газов” после абсорбционной колонны путем неселективного каталитического восстановления или разложения при умеренных температурах.

Комплексная очистка от NO_x и N_2O в настоящее время является ведущим технологическим трендом, ее фактическое применение на установках азотной кислоты в США и Европе насчитывает сотни производственных линий [19].

Концепция технологии комплексной очистки разрабатывалась разными фирмами. В частности, она реализована фирмой ThyssenKrupp Uhde (Германия) под торговой маркой EnviNOx® [20] при средних температурах в двухслойном реакторе, который расположен непосредственно между перегревателем “хвостовых газов” и турбиной, в двух вариантах – в зависимости от температуры “хвостовых газов”.

Вариант 1 (рис. 1, а) предусматривает, что в первом слое происходит каталитическое разложение N_2O на Fe-цеолитном катализаторе при температурах $425-520$ °C по реакции:



затем перед вторым слоем вводится аммиак, и во втором слое на аналогичном катализаторе происходит каталитическое восстановление NO_x аммиаком до N_2 по реакциям (9) и (10). В связи с тем, что NO_x способствует разложению N_2O , ступень DeNO_x расположена после ступени DeN₂O.

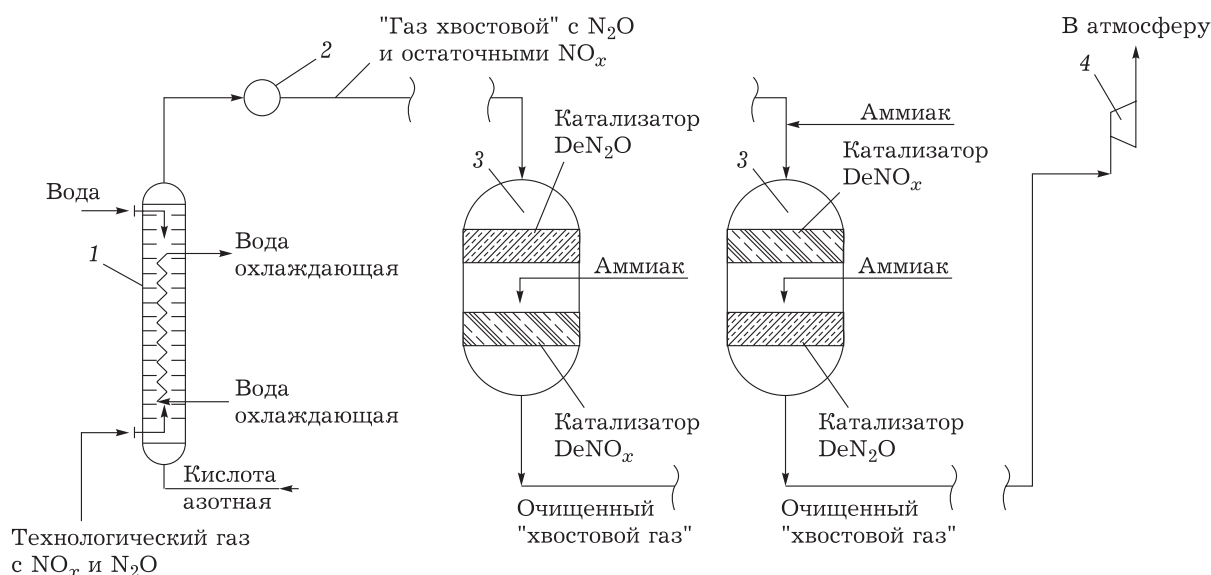


Рис. 1. Схема технологии EnviNOx®: а – вариант 1 (каталитическое разложение N_2O и восстановление NO_x аммиаком); б – вариант 2 (восстановление NO_x аммиаком и восстановление N_2O углеводородами). 1 – абсорбционная колонна; 2 – нагреватель “хвостового газа”; 3 – реактор; 4 – турбина “хвостового газа”.

Данный вариант рекомендуется к применению при температуре “хвостовых газов” выше 425 °С. В тех случаях, когда температура “хвостовых газов” находится в более низком диапазоне 300–450 °С, применяют вариант 2 (рис. 1, б): аммиак вводится вместе с “хвостовыми газами”, в первом слое происходит СКВ оксидов азота аммиаком по реакциям (9) и (10), а перед вторым слоем вводят углеводороды (природный газ или пропан) для восстановления N_2O по реакциям (7) и (8). В этом случае следует полностью удалять NO_x из “хвостовых газов”, поскольку NO_x ингибируют реакцию восстановления N_2O .

В работе [21] для одновременного удаления NO_x и N_2O из дымовых газов двигателей при работе на бедных топливных смесях, кроме аналога варианта 2, рассматривается вариант, когда после катализатора СКВ помещается катализатор разложения N_2O . По такой схеме, в первом слое катализатора (Pt на активированном угле) при низких температурах 200–220 °С проводится селективное каталитическое восстановление NO_x пропиленом, в ходе которого образуется N_2O . Во второй слой может быть помещен либо катализатор разложения N_2O , либо катализатор восстановления N_2O (соединения Co на гидротальките, Fe-ZSM-5) углеводородом, в последнем случае перед вторым слоем вводится пропилен. В обоих случаях второй слой работает при 430–480 °С. Значительное различие оптимальных температурных окон катализаторов не позволяет рассматривать предлагаемые системы как перспективные для очистки “хвостовых газов” производств азотной кислоты. В системах комплексной очистки от оксидов азота применение

во втором слое катализатора разложения N_2O может быть предпочтительным, хотя и потребует подбора соответствующей каталитической композиции.

Вопрос об организации комплексной очистки отходящих газов от оксидов азота целесообразно решать с учетом особенностей схемы производства. На действующих в РФ установках азотной кислоты УКЛ уже имеются реакторы для низкотемпературной каталитической очистки методом СКВ. Габариты свободного объема и конструкция несущих внутренних опор реактора каталитической очистки на установках УКЛ позволяют разместить не только слой катализатора СКВ, но и слой катализатора разложения N_2O высотой 0.5–0.7 м. Поэтому комплексная очистка “хвостовых газов” может быть реализована в едином аппарате, путем создания каталитической системы, обеспечивающей как СКВ NO_x аммиаком, так и разложение N_2O в области температур 250–300 °С [21].

Рассмотрим возможность реализации известных технологических схем комплексной низкотемпературной очистки “хвостовых газов” от смеси NO_x и N_2O для агрегатов УКЛ с учетом того, что для удаления NO используется промышленный катализатор СКВ NO_x аммиаком.

На рис. 2 представлены варианты загрузки катализаторов в адиабатическом реакторе.

Вариант А: в первом по ходу газа слое размещен катализатор разложения N_2O , ввод аммиака производится перед вторым слоем, где размещен катализатор СКВ NO_x . Этот способ потребует организации точного дозирования аммиака, чтобы не происходило дополнительного образования N_2O в процессе СКВ. Вариант В: в

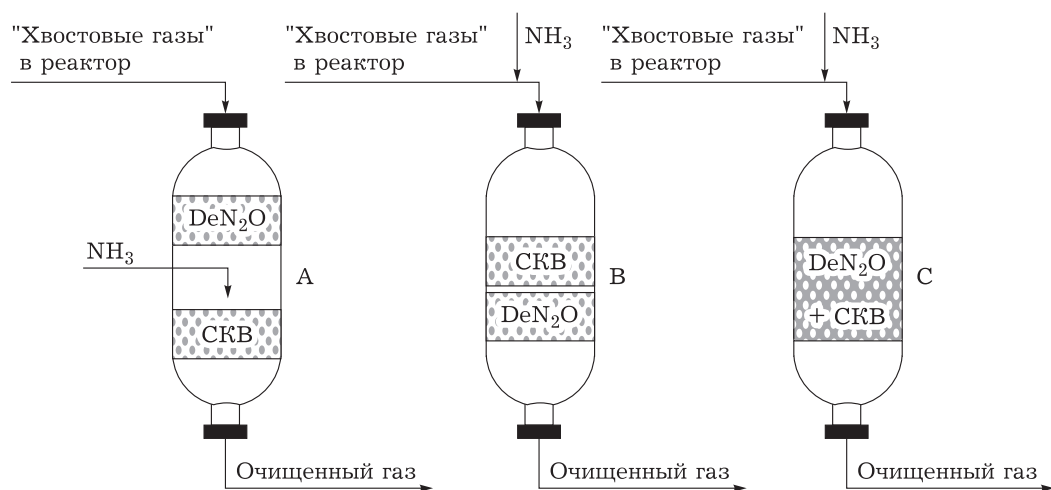


Рис. 2. Схемы комбинированной загрузки реактора очистки от оксидов азота.

первом слое расположен катализатор СКВ NO_x аммиаком (NH_3 вводится вместе с “хвостовыми газами”), во втором – катализатор разложения N_2O . Для эффективной реализации этого способа нужно, чтобы оба слоя катализатора имели близкие температурные интервалы работы. Вариант С: очистка от N_2O и NO_x производится на гипотетическом бифункциональном катализаторе (или на смеси катализаторов), аммиак для СКВ вводится вместе с “хвостовыми газами”. В этом способе катализатор разложения N_2O должен быть устойчивым не только к присутствию NO и воды, но также быть стабильным к воздействию аммиака.

Исходя из реальных температурных режимов работы катализаторов СКВ и разложения N_2O , наиболее рациональным нам представляется вариант В, который может быть адаптирован к существующим промышленным условиям.

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ NO_x И N_2O

Каталитические технологии весьма успешно применяются для решения экологических проблем, связанных с эмиссией опасных азотсодержащих газовых выбросов в промышленном про-

изводстве азотной кислоты. В настоящее время в РФ на предприятиях по производству азотной кислоты для снижения уровня NO_x до допустимого по экологическим нормам содержания (<50 м. д.) применяют селективное каталитическое восстановление NO_x аммиаком на алюмо-ванадиевых катализаторах АВК-10, АОК-78-55 с массовой долей V_2O_5 12–12.5 %, иногда с примесью MnO_2 1–1.5 мас. %. В Институте катализа СО РАН (ИК СО РАН) проведены работы по усовершенствованию технологии приготовления V/Al катализаторов СКВ, в результате чего удалось снизить содержание V_2O_5 до 5–7 мас. % [22] (по сравнению с 12–15 % [13]) при сохранении высокой активности катализатора в СКВ и селективности по молекулярному азоту, что позволяет повысить эффективность его использования. Результаты сопоставления активности катализаторов приведены в табл. 3.

Температурный интервал работы V/Al катализаторов без снижения селективности по N_2 составляет 220–280 °С, что ставит задачу разработки катализатора разложения N_2O , работающего в близком температурном интервале.

В технологии комплексной очистки от оксидов азота, известной под торговой маркой EnviNOx® [20], в качестве катализатора разложения N_2O фирма Uhde (Германия) использует

ТАБЛИЦА 3

Сравнение активности промышленных и экспериментальных образцов катализаторов СКВ

Температура, °С	Образец ИК СО РАН [22]		Промышленный образец		Условия лабораторных испытаний
	X_{NO} , %	S_{N_2} , %	X_{NO} , %	S_{N_2} , %	
220	61.25		59.36	99.7	Реактор проточный изотермический; об. скорость 24 000 ч ⁻¹ ; фракция 0.25–0.50 мм; [NO]: ~1000 м. д., [NH ₃]: ~1200 м. д., [O ₂]: 4.1–4.5 %, He – баланс
240	86.12		84.72	99.6	
250	97.90	99.5–99.9	–	–	
260	98.78		98.98	99.4	
280	99.29		99.08	99.3	
300	99.06		98.85	–	
350	96.60		98.47	–	

Примечание. 1. $X_{\text{NO}} = (C_{\text{NO}}^0 - C_{\text{NO}})/C_{\text{NO}}^0$; $S_{\text{N}_2} = C_{\text{N}_2}/(C_{\text{NO}}^0 - C_{\text{NO}})$, где C_{NO}^0 и C_{NO} – начальная и конечная концентрации оксида азота; C_{N_2} – концентрация молекулярного азота. 2. Прочерк – данные отсутствуют.

ТАБЛИЦА 4

Каталитическая активность оксидных систем в разложении N_2O

Катализатор	T*, °С	Условия реакции (состав исходного газа, газ-носитель и объемная скорость подачи)	Ссылка
Fe/ZSM-5	450	700 м. д. N_2O , 1000 м. д. NO , 1100 м. д. NH_3 , 4.5 об. % O_2 , 2 об. % H_2O , в He; 7200 ч ⁻¹	[24]
Pb _{0.04} CoO _x	414	2000 м. д. N_2O , 500 м. д. NO , 5 об. % O_2 , в He; 20 000 ч ⁻¹	[26]
K-Co _{2.6} Zn _{0.4} O ₄	350	900–1050 м. д. N_2O , 400–530 м. д. NO , 1100 м. д. NH_3 , 1–1.3 об. % O_2 , 0.3–0.5 об. % H_2O , в He; 20 000 ч ⁻¹	[27]
Cs-Ni _x Co _{3-x} O ₄	220	1500 м. д. N_2O , 1000 м. д. NO , 1100 м. д. NH_3 , 2.5 об. % O_2 , 3 об. % H_2O , в He; 7200 ч ⁻¹	[28]

*Минимальная температура реакции, при которой конверсия N_2O превышает 90 %.

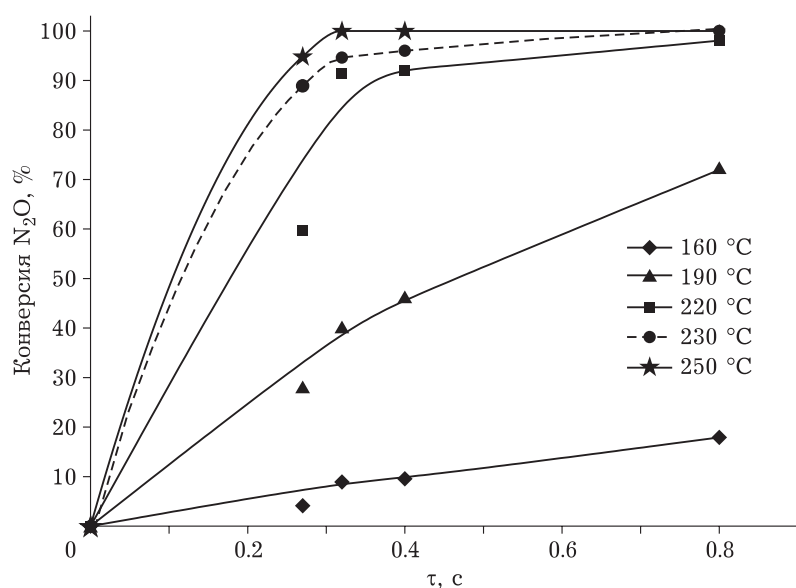


Рис. 3. Зависимость конверсии N_2O на оксидном Ni-Co-содержащем катализаторе от времени контакта при различных температурах. Графики построены в программе OriginPro 9.1, кривые аппроксимированы функцией Akima-Spline.

Fe-цеолитный катализатор. Преимущества этого вида катализаторов: относительно низкая стоимость производства, высокая стабильность при длительной работе, а также бифункциональность – эффективность в реакциях $DeNO_x$ и DeN_2O . Однако каталитические системы на основе цеолитов дезактивируются в присутствии воды и разлагают N_2O при температурах выше $350\text{ }^\circ\text{C}$ [23], что может потребовать дополнительных энергозатрат на подогрев газов в случае применения этого катализатора вместе с V/Al катализатором [24]. Кобальтовые шпинели, в которых Co частично замещен на Ni, способны разлагать N_2O на азот и кислород при $200\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$ [25]. Высокая активность таких систем обусловлена легкостью перехода $Co^{3+} \leftrightarrow Co^{2+}$ в результате быстрой адсорбции и десорбции кислорода, что существенно влияет на скорость лимитирующей стадии разложения N_2O – десорбции кислорода.

В табл. 4 приведены экспериментальные данные по каталитической активности различных систем в разложении N_2O при низких и средних температурах.

Оксидный катализатор на основе $Ni_xCo_{3-x}O_4$, легированный катионами Cs, имеет структуру шпинели и является наиболее активной системой для разложения N_2O при $220\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$. Наличие модифицирующего агента в виде щелочных катионов, в том числе Cs, облегчает десорбцию кислорода и увеличивает активность катализатора в реакции разложения N_2O [29]. Преиму-

щество систем на основе Co_3O_4 заключается и в том, что они не теряют активность в присутствии воды и кислорода.

В ИК СО РАН для низкотемпературного разложения N_2O предложена каталитическая система на основе соединений Ni и Co, модифицированных щелочными металлами [28, 30]. Определение активности проводили на лабораторной установке с проточным изотермическим реактором в интервале объемных скоростей Q , равном $4500\text{--}14\ 000\text{ ч}^{-1}$; катализатор испытывался в виде фракции $0.25\text{--}0.50\text{ мм}$, исходная смесь содержала $1500\text{ м. д. } N_2O$, $2.5\% O_2$, $\sim 3\% H_2O$, следы NO и NH_3 , He – баланс. Результаты исследований зависимости конверсии N_2O от условного времени контакта τ ($\tau = 3600/Q$, с) при различных температурах представлены на рис. 3. Приведены данные по стабилизированной в реакционной среде конверсии, которые впоследствии были использованы при моделировании реактора и расчетах объема катализатора низкотемпературного разложения N_2O .

МОДЕЛИРОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РЕАКТОРА ДЛЯ КОМБИНИРОВАННОЙ ОЧИСТКИ ОТ NO_x И N_2O

В настоящей работе предполагается, что комплексная каталитическая очистка “хвостовых газов” от NO_x и N_2O на установках УКЛ производится согласно схеме В (рис. 2), т. е. в двухслойном полочном реакторе. Объемный расход “хвостовых газов”, поступающих в реактор, со-

ТАБЛИЦА 5

Основные расчетные параметры реактора комплексной каталитической очистки “хвостовых газов” в производстве азотной кислоты

Технологические параметры при расходе “хвостовых газов” 46 000 м ³ /ч (н. у.)	Первый слой DeNO _x	Второй слой DeN ₂ O
Интервал рабочих температур, °С	220–240	230–260
Условное время контакта, с	0.38	0.48
Высота слоя, м	0.42	0.53
Степень очистки, %, не менее	98.0 (от NO _x)	98.0 (от N ₂ O)
Объем слоя катализатора, м ³	4.76	6.0
Гидравлическое сопротивление, кПа	3.5	6.2

ТАБЛИЦА 6

Состав основных примесей на входе и выходе реактора комплексной каталитической очистки

Состав примесей	на входе в реактор, м. д.	на выходе из реактора, м. д.
NO _x	700–1500	22–50
NH ₃	700–1500	43–60
N ₂ O	900–1200	30–50
O ₂ (об. %)	1.9–4.5	1.9–4.5

ставляет 46 000 м³/ч (н. у.); температура и состав “хвостовых газов” на входе соответствуют промышленным данным, приведенным в табл. 2; внутренний диаметр аппарата 3.8 м. Расчет объемов загрузки реактора катализаторами производился методом математического моделирования, алгоритм расчета заключался в определении условного времени контакта в каждом слое, необходимого для достижения предельно допустимого содержания в очищенном газе после первого слоя – NO_x (50 м. д.), после второго – N₂O (50 м. д.).

Математическая модель процесса каталитической очистки в адиабатическом реакторе учитывает конвективный перенос массы и тепла в каждом слое, наблюдаемые скорости химического превращения NO_x и N₂O и тепловыделение в результате протекания экзотермических реакций. Ранее экспериментально установлено, что кинетическая модель процесса селективного каталитического восстановления оксидов азота аммиаком в присутствии катализатора V₂O₅/Al₂O₃ описывается уравнением первого порядка по NO_x [30]. Кинетическая модель процесса разложения N₂O на азот и кислород на оксидных Co-содержащих катализаторах описывается уравнением первого порядка по N₂O [32]. Константы скорости были отнесены к единице объема слоя катализатора и учитывали, таким образом, как активность катализатора, так и порозность слоя.

Расчеты проведены при атмосферном давлении; после первого слоя, где применяется промышленный V/Al катализатор процесса СКВ в виде цилиндров Ø5×15 мм либо перспективный катализатор [22], при условном времени контакта 0.35–0.45 с и в интервале рабочих температур 220–240 °С остаточное содержание NO_x составляет не более 20–50 м. д. Затем газ поступает во второй слой, где расположен Ni-Co-содержащий катализатор разложения N₂O. Путем варьирования размеров частиц Ni-Co-катализатора было показано, что загрузка зерен катализатора в виде цилиндров Ø4×8 мм при условном времени контакта 0.4–0.5 с и температурах 230–250 °С обеспечивает степень разложения N₂O не менее 98 %. В этих условиях содержание N₂O в выбросных газах будет ниже 30–50 м. д. При номинальной нагрузке по “хвостовым газам” общее гидравлическое сопротивление двух слоев будет в пределах 100 кПа.

Основные технологические и конструктивные характеристики реактора для проведения процесса комплексной каталитической очистки от NO_x и N₂O отходящих газов производства азотной кислоты в агрегатах УКЛ приведены в табл. 5 и 6.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе проанализировано состояние эмиссии NO_x и N₂O в типовых установках азотной кислоты, которые эксплуатируются в России. Предложена возможная технологическая схема комплексной низкотемпературной очистки в одном реакторе отходящих “хвостовых газов” от NO_x и N₂O с применением V/Al катализаторов СКВ NO_x аммиаком и Cs/Co₃O₄ катализатора разложения N₂O.

Для агрегата УКЛ проведены расчеты двухслойной схемы размещения катализаторов СКВ NO_x и разложения N₂O в реакторе каталитической очистки и получены оценки величин за-

грузки катализаторов СКВ NO_x и разложения N_2O , обеспечивающие допустимые экологические нормы выбросов оксидов азота.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проекты АААА-А17-117041710076-7 и АААА-А17-117041710076-3).

Авторы выражают благодарность сотрудникам ИК СО РАН д. х. н. Г. А. Зенковец и к. х. н. А. А. Шутилову за приготовление образцов катализаторов, к. х. н. Е. М. Славинской и инж. И. А. Полухиной за проведение испытаний катализаторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Armor J. N. Review: Environmental catalysis // *Applied Catalysis B*. 1992. Vol. 1. P. 221–256.
- Bartholomew C. H., Farrauto R. J. *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*. 2nd Edition. Wiley-Interscience Publ., 2006. 966 p.
- Pérez-Ramírez J., Kapteijn F., Schöffel K., Moulijn J. A. Formation and control of N_2O in nitric acid production. Where do we stand today? // *Applied Catalysis B*. 2003. Vol. 44. P. 117–151.
- Гигиенические нормативы ГН 2.1.6.3492–17. Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе городских и сельских поселений, 2017.
- Van den Brink R. W., Booneveld S., Verhaak M. J. F. M., de Bruijn F. A. Selective catalytic reduction of N_2O and NO_x in a single reactor in the nitric acid industry // *Catalysis Today*. 2002. Vol. 75. P. 227–232.
- “О государственном регулировании выбросов парниковых газов” [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://council.gov.ru/activity/activities/roundtables/103750/> (дата обращения 12.11.2019).
- Li Y., Armor J. N. Simultaneous, catalytic removal of nitric oxide and nitrous oxide // *Applied Catalysis B*. 1993. Vol. 3. P. 55–60.
- Справочник азотчика Т. 2. М.: Химия, 1987. 464 с.
- Grzybek T., Papp H. Selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia on Fe^{3+} -promoted active carbon // *Applied Catalysis B*. 1992. Vol. 1. P. 1271–1283.
- Singoredjo L., Korver R., Kapteijn F., Moulijn J. Alumina supported manganese oxides for the low-temperature selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia // *Applied Catalysis B*. 1992. Vol. 1. P. 297–316.
- Zhi-jian K., Cheng W., Zheng-nan D., Yin-fei C., Ze-kai Z. Li-modified MnO_2 catalyst and LiMn_2O_4 for selective catalytic reduction of NO with NH_3 // *J. Fuel Chem. Technol.* 2014. Vol. 12. P. 1447–1454.
- Baran R., Grzybek T., Onfroy T., Dzwigaj S. High activity of mononuclear copper present in the framework of CuSiBEA zeolites in the selective catalytic reduction of NO with NH_3 // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2016. Vol. 22. P. 6104–6109.
- Пат. РФ № 2167708, 2001.
- Sankar S., Putluru R., Schill L., Godiksen A., Poreddy R., Mossin S., Jensen A. D., Fehrmann R. Promoted $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ catalysts for selective catalytic reduction of NO with NH_3 at low temperatures // *Applied Catalysis B*. 2016. Vol. 183. P. 282–290.
- Huang X., Zhang S., Chen H., Zhong Q. Selective catalytic reduction of NO with NH_3 over V_2O_5 supported on TiO_2 and Al_2O_3 : A comparative study // *Journal of Molecular Structure*. 2015. Vol. 1098. P. 289–297.
- Бруштейн Е. А., Ванчурин В. И., Ященко А. В. Изменение концентрации N_2O по газовому тракту агрегата УКЛ-7 в производстве неконцентрированной азотной кислоты // Катализ в промышленности. 2012. № 4. С. 7–12.
- Производство азотной кислоты в агрегатах большой единичной мощности / под ред. В. М. Олевского. М.: Химия, 1985. 400 с.
- Boll W. Prolonged campaign length of high-pressure nitric acid plant by optimization of secondary catalyst design for N_2O abatement // Int. Conf. & Exhibition “Nitrogen + Syn-gas 2017”, London, 2017.
- EPA December 2010. Available and emerging technologies for reducing greenhouse gas emissions from nitric acid production industry [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/nitricacid.pdf> (дата обращения 13.11.2019).
- Groves M. C. E., Sasonow A. Uhde EnviNOx® technology for NO_x and N_2O abatement: a contribution to reducing emissions from nitric acid plants // *Journal of Integrative Environmental Sciences*. 2010. Vol. 7, No. S1. P. 211–222.
- Pérez-Ramírez J., García-Cortés J. M., Kapteijn F., Illán-Gómez M. J., Ribera A., Salinas-Martínez de Lecea C., Moulijn J. A. Dual-bed catalytic system for NO_x - N_2O removal: a practical application for lean-burn de NO_x HC-SCR // *Applied Catalysis B*. 2000. Vol. 25. P. 191–203.
- Пат. РФ № 2647847. 2018.
- Roy P. K., Prins R., Pirngruber G. D. The effect of pretreatment on the reactivity of Fe-ZSM-5 catalysts for N_2O decomposition: Dehydroxylation vs. steaming // *Applied Catalysis B*. 2008. Vol. 80. P. 226–236.
- Chumachenko V. A., Zenkovets G. A., Shutilov A. A., Kharitonov A. S., Pirutko L. V., Mokhrinsky V. V., Noskov A. S. Low-temperature abatement of nitrogen oxides (NO_x , N_2O) from the effluent gases in nitric acid production // Abstracts XIX Int. Conf. on Chemical Reactors (CHEMREACTOR-19), Vienna, 2010. PP-III-13. P. 462–463.
- Yan L., Ren T., Wang X., Ji D., Suo J. Catalytic decomposition of N_2O over $\text{M}_x\text{Co}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Mg}$) spinel oxides // *Applied Catalysis B*. 2003. Vol. 45. P. 85–90.
- Yu H., Tursun M., Wang X., Wu X. $\text{Pb}_{0.04}\text{Co}$ catalyst for N_2O decomposition in presence of impurity gases // *Applied Catalysis B*. 2016. Vol. 185. P. 110–118.
- Stelmachowski P., Zasada F., Maniak G., Granger P., Inger M., Wilk M., Kotarba A., Sojka Z. Optimization of multicomponent cobalt spinel catalyst for N_2O abatement from nitric acid plant tail gases: laboratory and pilot plant studies // *Catal. Lett.* 2009. Vol. 130. P. 637–641.
- Ivanova Yu. A., Ivanov D. A., Chumachenko V. A., Isupova L. S., Noskov A. S. One-reactor scheme for NO and N_2O low-temperature abatement from tail gas in nitric acid production // Abstracts XXII Int. Conf. on Chemical Reactors (CHEMREACTOR-22), London, 2016. PP-33. P. 242–243.
- Grzybek G., Stelmachowski P., Gudyka S., Duch J., Cmil K., Kotarba A., Sojka Z. Insights into the twofold role of Cs doping on de N_2O activity of cobalt spinel catalyst – towards rational optimization of the precursor and loading // *Applied Catalysis B*. 2015. Vol. 168–169. P. 509–514.
- Иванова Ю. А., Сутормина Е. Ф., Исупова Л. А., Рогов В. А. Влияние состава оксидов $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ ($x = 0-0.9$) на их каталитическую активность в реакции низкотемпературного разложения N_2O // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59, № 3. С. 1–6.
- Овчинникова Е. В., Чумаченко В. А., Пириютко Л. В., Харитонов А. С., Носков А. С. Обезвреживание нитрозных газов в производстве адипиновой кислоты: Технология двухстадийной каталитической очистки // Катализ в промышленности. 2009. № 1. С. 47–56.
- Klegová A., Pacultová K., Fridrichová D., Volodarskaya A., Kovanda F., Jiratová K. Cobalt oxide catalysts on commercial supports for N_2O decomposition // *Chem. Eng. Technol.* 2017. Vol. 40. P. 981–990.

