

Эта часть работы выложена в ознакомительных целях. Если вы хотите получить работу полностью, то приобретите ее воспользовавшись формой заказа на странице с готовой работой: <https://stuservis.ru/otchet-po-praktike/345614>

Тип работы: Отчет по практике

Предмет: Химические технологии

Оглавление

Введение 1

1. Основные компоненты ванадиевых катализаторов 3

2. Применение катализаторов NH₃-SCR для стационарных источников 7

2.1. Энергетические установки 9

2.2. Мусоросжигательные установки 13

3 Катализатора SCR на основе ванадия 14

3.1 Добавление промотора и носителя для катализатора на основе V 17

3.2 Влияние состояний оксида ванадия 19

3.3 Влияние поверхностной плотности ванадия 20

4 Диспергирование активных каталитических материалов 22

4.1 Выбор нанокompозита 22

4.2 Влияние модификации поверхности на каталитическую активность (структура и морфология) 24

Заключение 28

Список использованной литературы 30

Введение

Катализаторы на основе ванадия уже несколько десятилетий используются в процессах селективного каталитического восстановления на основе аммиака (NH₃-SCR) для снижения выбросов NO_x из различных стационарных источников (электростанции, химические заводы, мусоросжигательные заводы, сталелитейные заводы и т.д.) и мобильных источников (большие суда, автомобили и т.д.). Ванадиевые катализаторы на основе различных соединений ванадия обладают высокой эффективностью восстановления NO_x при температурах 350-400°C, даже если соединения ванадия добавляются в небольших количествах. Однако ужесточение правил по выбросам NO_x обусловило необходимость разработки катализаторов с более высокой эффективностью сокращения выбросов NO_x. Кроме того, существует несколько различных требований к катализаторам в зависимости от целевой отрасли и области применения.

1. Основные компоненты ванадиевых катализаторов

Мелкодисперсные частицы были отнесены Всемирной организацией здравоохранения к канцерогенам класса 1 и подразделяются на два типа в зависимости от источника их выбросов. Твердые частицы, которые выходят в виде твердого вещества из источника, называются первичными твердыми частицами. Вторичные твердые частицы образуются в результате химической реакции, в ходе которой оксиды серы и азота, которые являются типичными газообразными загрязнителями, выбрасываемыми промышленными объектами, соединяются с водяным паром, озоном или аммиаком в атмосфере [1].

Оксид азота (NO_x), типичный загрязнитель воздуха, который выступает в качестве основного предшественника твердых частиц, выбрасывается в высоких концентрациях и в основном образуется из стационарных источников, таких как производство, электростанции, промышленные котлы, газовые турбины, производственные процессы, а также из мобильных источников, таких как суда и автомобили [2]. Сам по себе NO_x не только вреден для человеческого организма, но и вызывает различные экологические проблемы, такие как кислотные дожди, глобальное потепление и смог. NO_x обладает высокой мобильностью, поскольку он легко переносится ветром на большие расстояния, вызывая проблемы во всем мире [3].

Методы снижения содержания NO_x подразделяются на методы контроля перед сжиганием, контроля горения и контроля после сжигания [4]. Способ регулирования предварительного сгорания включает снижение содержания азота путем очистки азотного компонента в топливе. Технология контроля горения снижает выбросы NO_x за счет регулирования температуры, содержания кислорода и времени пребывания газа в процессе горения. Технологии контроля горения включают горелку с низким содержанием NO_x и

рециркуляцию дымовых газов. Контроль после сжигания включает удаление NOx с помощью дополнительной системы последующей обработки; селективное каталитическое восстановление (SCR) и селективное некаталитическое восстановление (SNCR) являются наиболее широко используемыми технологиями для контроля процесса дожигания [4].

Однако предварительное сжигание и регулирование горения не позволяют удалять NOx с достаточной эффективностью, чтобы соответствовать все более строгим нормам по выбросам. Поэтому технология контроля дожигания широко используется в промышленности [5].

Технологии SNCR и SCR являются наиболее типичными процессами, используемыми для контроля процесса дожигания. В процессе SCR газ для сжигания, содержащий NOx и восстановитель (такой как NH₃ или мочевины), проходит через каталитический слой для селективного восстановления NOx до азота и водяного пара. В процессе SNCR реагент преобразует NOx в азот и водяной пар в результате реакций без катализаторов. Поскольку катализатор не используется, восстановитель вводят при высокой температуре (900-1100°C) для достижения энергии активации, необходимой для реакции [6]. Поэтому технология SCR широко используется в качестве процесса сокращения выбросов NOx в соответствии с нормативами выбросов. Используется несколько типов катализаторов SCR, включая катализаторы на основе оксида металла, цеолита, щелочноземельных металлов и редкоземельных элементов. Среди них наиболее широко используются катализаторы на основе V-W, поскольку они демонстрируют высокую эффективность удаления NOx, составляющую более 90% при температурах выше 380°C [2, 7]. Катализаторы на основе цеолита также используются в некоторых областях применения катализаторов, поскольку они имеют высокую удельную поверхность и широкий диапазон рабочих температур, но у них есть недостаток, заключающийся в том, что они проявляют высокую активность только тогда, когда предварительная обработка проводится в условиях отсутствия влаги [7]. Характеристики типичных катализаторов SCR описаны в таблице 1.

2. Применение катализаторов NH₃-SCR для стационарных источников

В стационарных источниках в зависимости от области применения могут возникать различные проблемы, такие как содержание углерода в летучей золе, сере, щелочных металлах, концентрация каталитических ядов в топливе, выбросы монооксида углерода (CO) и коррозия [7]. Установки SCR в стационарных источниках обычно классифицируются на конфигурации с высокой запыленностью, конфигурации с низкой запыленностью и вспомогательные системы и конфигурируются в соответствии с требованиями применения [11]. Разнообразие условий выброса из стационарного источника требует, чтобы катализатор NH₃-SCR работал в различных условиях и с различными каталитическими свойствами. В частности, катализаторы должны противостоять отравлению серой и сводить к минимуму окисление SO₂ до SO₃, поскольку концентрация SO₂ в дымовых газах относительно высока [9].

2.1. Энергетические установки

Электростанции в основном используют различные ископаемые виды топлива, такие как уголь, тяжелая нефть и сжиженный природный газ (СПГ) для выработки электроэнергии. Однако каждый источник топлива создает определенный набор проблем на установке SCR; механизм дезактивации катализаторов SCR, используемых на электростанциях, работающих на угле, отличается от механизма дезактивации катализаторов, используемых на электростанциях, работающих на биомассе. На электростанциях, работающих на угле, основным фактором является дезактивация катализатора ртутью и сульфатом. Однако при производстве энергии из биомассы щелочноземельные металлы выступают основной причиной сокращения срока службы катализатора [15].

Угольное топливо создает несколько проблем. Во-первых, это типичный антропогенный источник ртути. Среди тяжелых металлов, содержащихся в угле, высоколетучая ртуть превращается в газообразную элементарную ртуть в условиях высокой температуры (> 1400°C) во время горения. Hg, присутствующая в дымовых газах, существует в трех основных формах: Hg⁰ (элементарная ртуть), Hg²⁺ (окисленная ртуть) и HgP (ртуть в виде частиц). Во-первых, Hg⁰(g), представляющий собой газообразную элементарную ртуть, присутствующую в дымовых газах, вступает в реакцию с другими газообразными компонентами и твердыми частицами и превращается либо в HgP, либо в окисленную ртуть (Hg²⁺) [16]. На рис. 3 показано, что HgP собирается на установках ESP, а оксид ртути удаляется с помощью десульфуризации дымовых газов (FGD), поскольку он растворим в воде; однако газообразная элементарная ртуть нерастворима в воде, и поэтому ее трудно уменьшить с помощью существующих установок.

2.2. Мусоросжигательные установки

Мусоросжигательные установки имеют конфигурацию с высоким уровнем запыленности, а катализатор SCR расположен в задней части котла; однако эффективность каталитического процесса сильно снижается из-за физической и химической дезактивации летучей золой, присутствующей в дымовых газах. Катализаторы, используемые на установках по сжиганию бытовых отходов (MSWI), обладают пониженной активностью из-за уменьшения их удельной поверхности и размеров пор. Одной из основных причин является изменение поверхностных кислотных центров щелочными металлами, такими как Na и K, присутствующими в дымовых газах [27, 28].

3 Катализатора SCR на основе ванадия

Ванадий, который наиболее широко используется в качестве коммерческого катализатора, считается типичным катализатором, поскольку он обладает высокой активностью при $\sim 350-400$ °C даже при содержании $\sim 1-2$ мас.% различных химических соединений ванадия, таких как мономерный, полимерный и кристаллический V_2O_5 [4]. В последнее время система "хвостовика" стала использоваться более широко, и спрос на низкотемпературные катализаторы растет. Однако активные вещества, которые могут повышать активность в области низких температур (200 °C), такие как Mn и Ce, образуют соли, такие как $MnSO_4$ или $CeSO_4$, с SO_2 , присутствующим в выхлопных газах. Это приводит к отравлению активных центров катализатора, и проблема ухудшения активности продолжает оставаться актуальной. Таким образом, температурный диапазон каталитической активности расширяется за счет увеличения содержания ванадия, что делает ванадий основным компонентом низкотемпературных катализаторов. Однако у ванадиевых катализаторов все еще есть некоторые проблемы. Диапазон рабочих температур относительно узок и составляет $\sim 350-400$ °C, а при высоких температурах из-за побочных реакций происходит окисление аммиака, SO_2 -окисление и образование N_2O [5]. Поскольку ванадий обладает рядом проблем, таких как легкость сублимации и биологическая токсичность при длительном использовании, необходимо свести содержание ванадия к минимуму.

3.1 Добавление промотора и носителя для катализатора на основе V

В таблице 2 перечислены различные составы катализаторов SCR на основе ванадия, включая содержание основного катализатора и носителя. Температурный интервал активности определяется как область, в которой происходит более 90% активности по удалению NO_x для каждого синтезированного катализатора, и суммируются конкретные результаты. Различные компоненты, такие как W, Mo, Ba, Ce, Mn и Sb, добавляются в качестве сокатализаторов к SCR-катализатору на основе ванадия [4]. W и Mo являются наиболее широко используемыми коммерческими сокатализаторами и демонстрируют термическую и структурную стабильность, а также устойчивость к воздействию серы. В частности, W расширяет рабочую температуру катализаторов на основе ванадия от низких до высокотемпературных диапазонов [5], и хотя молибден обладает устойчивостью к отравлению мышьяком, он обладает недостатком образования N_2O при высоких температурах. Однако, поскольку в последнее время в центре внимания оказались низкотемпературные катализаторы, широкое использование Mo в качестве со-катализатора растет.

4.1 Выбор нанокompозита

Наночастицы предпочтительно представляют собой восстановленные материалы-предшественники для образования кластеров мелких частиц, которые могут агрегироваться с образованием стабильных частиц. Следовательно, Вы и др. сообщалось о нанодисперсных каталитических материалах на поверхности путем синтеза носителя на стадии формирования частиц, ингибирующих образование этих частиц большого размера и, таким образом, демонстрирующих высокую эффективность восстановления NO_x при меньшем содержании катализатора [9]. Используя коммерческий восстановленный оксид графена (rGO) в качестве носителя, был получен композит $MnCe/rGO$, в котором Mn и Ce были нанодиспергированы. Каталитическая эффективность была повышена благодаря высокой удельной поверхности без агрегации активного материала. Он был достаточно формуемым, чтобы его можно было синтезировать даже с использованием 1-дюймового SCR-катализатора [94]. Кроме того, чтобы сохранить как преимущества высокой удельной поверхности rGO, так и обилие кислородных функциональных групп GO, был синтезирован катализатор, использующий носитель GO-r, подвергнутый термическому восстановлению после нанесения активного материала на поверхность GO [8].

4.2 Влияние модификации поверхности на каталитическую активность (структура и морфология)

Каталитические характеристики определяются составом активных каталитических материалов, изменение

которых может повысить каталитическую эффективность. Однако из-за отсутствия исследований в настоящее время требуются исследования по минимизации проскальзывания NH₃ и разработке катализатора SCO. Следовательно, трудно использовать больше определенного количества активных каталитических материалов, и это, естественно, ограничено линейной эффективностью. Для повышения каталитических характеристик, несмотря на относительно низкое содержание активных веществ, были проведены различные исследования, касающиеся модификации поверхности, такой как функционализация и деформация структуры. Фазовый переход в структурах катализатора, таких как полые структуры и бочкообразные образования [9], также является одним из соображений. В предыдущей литературе активные материалы легко осаждались на модифицированную и/или функционализированную подложку, нанотрубки, АРТ (гидроксипатит), контролируемые поры/дефекты и заменяемые сульфатированные частицы [9].

Преднамеренное сульфатирование поверхности может увеличить количество активных центров кислорода, что приводит к усилению хемосорбции NH₃ [10, 11]. Чжан и др. [12] сообщили о влиянии сульфатирования в гетерогенной системе с катализатором на основе железа. Увеличение концентрации кислот (кислотность Бренстеда и сила кислоты Льюиса) и адсорбция NH₃ демонстрируют положительные эффекты, не только повышая эффективность при относительно более высокой температуре, но и повышая устойчивость к SO₂. Кроме того, повышается переносимость H₂O и SO₂, поскольку частицы SO₄, образующиеся при сульфатировании, действуют как кислотные центры, увеличивая количество адсорбированного NH₃. Аналогичным образом, поверхность катализатора проявляет упомянутые эффекты вследствие модификации подкислением с использованием таких кислот, как HCl, HNO₃, H₃PO₄ и H₂SO₄ [13, 14]. Chenglong и др. [103] сообщили об улучшении каталитической активности, конверсии NO_x и селективности по N₂ путем подкисления в следующем порядке: H₂SO₄ > H₃PO₄ > HNO₃ > HCl.

Заключение

Катализаторы на основе ванадия с со-катализаторами W или Mo и носителями TiO₂ использовались в качестве коммерческих катализаторов NH₃-SCR без каких-либо существенных изменений состава в течение многих лет, несмотря на исследования новых композиций. Однако стандарты качества воздуха во всем мире ужесточаются, что вновь вызвало интерес к разработке катализаторов SCR с высокой эффективностью снижения содержания NO_x и превосходной стойкостью к отравлению при низких рабочих температурах. В этом обзоре обсуждается текущее состояние исследований коммерческих катализаторов SCR на основе ванадия, используемых для снижения выбросов NO_x из стационарных источников по всему миру.

Список использованной литературы

1. J. Seo, Y.B. Lim, D. Youn, J.Y. Kim, H.C. Jin, Synergistic enhancement of urban haze by nitrate uptake into transported hygroscopic particles in the Asian continental outflow. *Atmos. Chem. Phys.* 20, 7575–7594 (2020)
2. R.M. Heck, Catalytic abatement of nitrogen oxides—stationary applications. *Catal. Today* 53, 519–523 (1999)
3. J.C.C. Yu, V.-H. Nguyen, J. Lasek, S.-W. Chiang, D.X. Li, J.C.S. Wu, NO_x abatement from stationary emission sources by photo-assisted SCR: Lab-scale to pilot-scale studies. *Appl. Catal. A* 523, 294–303 (2016)
4. U. Asghar et al., Review on the progress in emission control technologies for the abatement of CO₂, SO_x and NO_x from fuel combustion. *J. Environ. Chem. Eng.* (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106064>
5. C. Tang, H. Zhang, L. Dong, Ceria-based catalysts for low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃. *Catal. Sci. Technol.* 6, 1248–1264 (2016)
6. X. Yang, Y. Liao, Y. Wang, X. Chen, X. Ma, Research of coupling technologies on NO_x reduction in a municipal solid waste incinerator. *Fuel* 314, 122769 (2022)
7. B. Ramachandran, R.G. Herman, S. Choi, H.G. Stenger, C.E. Lyman, J.W. Sale, Testing zeolite SCR catalysts under protocol conditions for NO_x abatement from stationary emission sources. *Catal. Today* 55, 281–290 (2000)
8. B. Ye, M. Lee, B. Jeong, J. Kim, D.H. Lee, J.M. Baik, H.-D. Kim, Partially reduced graphene oxide as a support of Mn-Ce/TiO₂ catalyst for selective catalytic reduction of NO_x with NH₃. *Catal. Today* 328, 300–306 (2019)
9. L. Huang, Y. Zeng, Y. Gao, H. Wang, Y. Zong, Z. Chang, S. Zhang, P. Han, Y. Yu, Promotional effect of phosphorus addition on improving the SO₂ resistance of V₂O₅-MoO₃/TiO₂ catalyst for NH₃-SCR of NO. *J. Phys. Chem. Solids* 163, 110566 (2022)
10. K. Guo, J. Ji, W. Song, J. Sun, C. Tang, L. Dong, Conquering ammonium bisulfate poison over low-temperature NH₃-SCR catalysts: a critical review. *Appl. Catal. B* 297, 120388 (2021)
11. B.G. Miller, Emissions control strategies for power plants clean coal engineering technology (Elsevier, Amsterdam, 2011)

12. A.-C. Larsson, J. Einvall, M. Sanati, Deactivation of SCR catalysts by exposure to aerosol particles of potassium and zinc salts. *Aerosol Sci. Technol.* 41, 369–379 (2007)
13. C.J.G. van der Grift, A.F. Woldhuis, O.L. Maaskant, The shell DENOX system for low temperature NO_x removal. *Catal. Today* 27, 23–27 (1996)
14. P. Forzatti, I. Nova, E. Tronconi, A. Kustov, J.R. Thøgersen, Effect of operating variables on the enhanced SCR reaction over a commercial V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalyst for stationary applications. *Catal. Today* 184, 153–159 (2012)
15. Y. Yu, C. He, J. Chen, L. Yin, T. Qiu, X. Meng, Regeneration of deactivated commercial SCR catalyst by alkali washing. *Catal. Commun.* 39, 78–81 (2013)
16. K.C. Galbreath, C.J. Zygarlicke, Mercury transformations in coal combustion flue gas. *Fuel Process. Technol.* 65–66, 289–310 (2000)
17. B. Li, H. Wang, Y. Xu, J. Xue, Study on mercury oxidation by SCR catalyst in coal-fired power plant. *Energy Proced.* 141, 339–344 (2017)
18. News & Technology for the Global Energy Industry (POWER, 2011), <https://www.powermag.com/power-101-improving-the-performance-of-boiler-auxiliaries-part-ii/>. Accessed 1 Feb 2011
19. Y. Zheng, A.D. Jensen, J.E. Johnsson, Deactivation of V₂O₅-WO₃-TiO₂ SCR catalyst at a biomass-fired combined heat and power plant. *Appl. Catal. B* 60, 253–264 (2005)
20. B. Sander, Properties of danish biofuels and the requirements for power production. *Biomass Bioenergy* 12, 177–183 (1997)
21. F. Castellino, S.B. Rasmussen, A.D. Jensen, J.E. Johnsson, R. Fehrmann, Deactivation of vanadia-based commercial SCR catalysts by polyphosphoric acids. *Appl. Catal. B* 83, 110–122 (2008)
22. Y. Zheng, A.D. Jensen, J.E. Johnsson, J.R. Thøgersen, Deactivation of V₂O₅-WO₃-TiO₂ SCR catalyst at biomass fired power plants: elucidation of mechanisms by lab- and pilot-scale experiments. *Appl. Catal. B* 83, 186–194 (2008)
23. F. Castellino, A.D. Jensen, J.E. Johnsson, R. Fehrmann, Influence of reaction products of K-getter fuel additives on commercial vanadia-based SCR catalysts. *Appl. Catal. B* 86, 196–205 (2009)
24. F. Castellino, A.D. Jensen, J.E. Johnsson, R. Fehrmann, Influence of reaction products of K-getter fuel additives on commercial vanadia-based SCR catalysts. *Appl. Catal. B* 86, 206–215 (2009)
25. M. Klimczak, P. Kern, T. Heinzelmann, M. Lucas, P. Claus, High-throughput study of the effects of inorganic additives and poisons on NH₃-SCR catalysts—Part I: V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalysts. *Appl. Catal. B* 95, 39–47 (2010)
26. J.W. Kim, B. Ye, M. Lee, B. Jung, D.H. Lee, H. Lee, H.-D. Kim, Adsorption/desorption performance and NO_x removal efficiency of BaO loaded V₂O₅-WO₃/TiO₂ selective catalytic reduction catalyst. *Korean J. Met. Mater.* 57, 270–277 (2019)
27. J.G.M. Brandin, C.U.I. Odenbrand, Deactivation and characterization of SCR catalysts used in municipal waste incineration applications. *Catal. Lett.* 148, 312–327 (2017)
28. J.G.M. Brandin, C.U.I. Odenbrand, Poisoning of SCR catalysts used in municipal waste incineration applications. *Top. Catal.* 60, 1306–1316 (2017)
29. J. Cao et al., Influence of phosphorus on the NH₃-SCR performance of CeO₂-TiO₂ catalyst for NO_x removal from co-incineration flue gas of domestic waste and municipal sludge. *J. Colloid Interface Sci.* 610, 463–473 (2022)
30. H. Jung, E. Park, M. Kim, J. Jurng, Pilot-scale evaluation of a novel TiO₂-supported V₂O₅ catalyst for DeNO_x at low temperatures at a waste incinerator. *Waste Manage.* 61, 283–287 (2017)

Эта часть работы выложена в ознакомительных целях. Если вы хотите получить работу полностью, то приобретите ее воспользовавшись формой заказа на странице с готовой работой: <https://stuservis.ru/otchet-po-praktike/345614>