



КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ОТ ДИОКСИДОВ УГЛЕРОДА И СЕРЫ

М.С. Иванова, М.В. Вишнецкая, И.Ю. Скреплева, К.О. Томский

Политехнический институт (филиал) Северо-Восточного федерального университета имени М.К. Аммосова, г. Мирный, РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина

Определены оптимальные параметры каталитической очистки отходящих газов от SO_2 и CO_2 в растворах трифторуксусной кислоты. Показано, что очистка дымовых газов от диоксида углерода и диоксида серы при использовании растворов трифторуксусной кислоты как катализатора проводится при комнатной температуре и атмосферном давлении с эффективностью 100 %. Процесс очистки газов от диоксидов серы и углерода ведется в неагрессивной среде растворов трифторуксусной кислоты (ТФК). Установлена возможность увеличения поглощающей способности реакционной среды путем прокачивания отходящих газов через растворы трифторуксусной кислоты. При этом загрязняющие отходящие газы – токсичные оксиды серы и углерода – превращаются в высшие олигомеры (оксиды), а затем, в результате взаимодействия их с водой, присутствующей непосредственно в реакционной среде – водном растворе ТФК, в соответствующие кислоты. Образование эфиров трифторуксусной кислоты в меньшей степени приводит к повышению поглощательной способности реакционной среды, снижению количества стадий регенераций, упрощению процесса отделения побочных продуктов, и, как следствие, упрощению процесса их утилизации благодаря отсутствию необходимости очистки последних от указанных эфиров.

Ключевые слова: очистка газовых выбросов, кислые газы, диоксид углерода, очистка от кислых газов, диоксид серы, каталитическая очистка, трифторуксусная кислота, дымовые газы, катализатор, раствор трифторуксусной кислоты, ТФК

Catalytic Purification of Gas Emissions from Carbon Dioxide and Sulfur

M.S. Ivanova, M.V. Vishnetskaya, I.Yu. Skrepleva, K.O. Tomsky

Polytechnic Institute (branch) of the North-Eastern Federal University named after M.K. Ammosov in Mirny town, 678175 Mirny, Russia, Gubkin Russian State University of Oil and Gas (SRU), 119991 Moscow, Russia

The optimal parameters of catalytic purification of flue gases from SO_2 and CO_2 in trifluoroacetic acid solutions are determined. It is shown that flue gas cleaning from carbon dioxide and sulfur dioxide using trifluoroacetic acid solutions as a catalyst is carried out at room temperature and atmospheric pressure with an efficiency of 100%. The process of gas purification from sulfur dioxide and carbon dioxide is carried out in a non-aggressive medium of trifluoroacetic acid (TFA) solutions. The possibility of increasing the absorption capacity of the reaction medium by pumping the exhaust gases through trifluoroacetic acid solutions has been established. At the same time, polluting waste gases — toxic sulfur and carbon oxides — are converted into higher oligomers (oxides), and then, as a result of their interaction with water, present directly in the reaction medium — TFA aqueous solution, into the corresponding acids. The formation of trifluoroacetic acid esters to a lesser extent leads to an increase in the absorptivity of the reaction medium, a reduction in the number of regeneration stages, a simplified separation of by-products, and, consequently, a simplification of their utilization process due to the absence of the need to purify the latter from these esters.

Keywords: gas emission purification, acid gases, carbon dioxide, acid gas cleaning, sulfur dioxide, catalytic purification, trifluoroacetic acid, flue gases, catalyst, trifluoroacetic acid solution, TFA

DOI: 10.18412/1816-0395-2019-01-46-49

Как правило, источниками загрязнения атмосферы являются промышленные предприятия и технологические установки. Вследствие ухудшения экологического состояния атмосферы специалистами активно разрабатываются эффективные способы очистки отходящих газов объектов неф-

тегазовой и металлургической промышленности от наиболее распространенных токсичных компонентов. К недостаткам применяемых реагентных методов относятся образование шламов, сложность технологических схем и значительный расход дорогостоящих реагентов. В настоящее время в процессах очистки газовых

выбросов в мире все большее место занимают каталитические технологии.

Наибольший интерес представляют способы окисления, основанные на использовании экологически чистого окислителя — молекулярного кислорода. Основная сложность сводится к его активации, так как O_2 в стандартных условиях ма-

ло реакционноспособен. Химическое взаимодействие обычного кислорода, электронное состояние которого является триплетным, с большинством неорганических и органических молекул в основном синглетном состоянии протекает крайне медленно из-за запрета по спине (закон Вигнера требует, чтобы сохранялся суммарный спиновый момент системы) [1]. По этой причине каталитические реакции окисления с использованием диоксида кислорода обычно проводят на гетерогенных контактах при достаточно высоких температурах, когда протекает либо диссоциативная адсорбция с образованием реакционноспособных монокислородных радикалов (O^{\cdot} , HO^{\cdot}), либо в окислении участвует собственный структурный кислород катализатора, достаточно подвижный и участвующий в окислении по стадийному механизму [2].

Трифторуксусная кислота (ТФК) широко используется в органическом синтезе как растворитель при проведении окислительных реакций [3–5], что связано с ее способностью растворять молекулярный кислород. В работе [1] установлено, что трифторуксусная кислота способна также активировать молекулярный кислород.

В данной работе предлагается каталитический способ очистки отходящих дымовых газов от CO и кислых компонентов, таких как SO_2 и CO_2 , с применением растворов трифторуксусной кислоты. Преимуществом предлагаемого подхода является очистка дымовых газов, не требующая больших эксплуатационных расходов, вследствие проведения процесса при низких температурах и атмосферном давлении, а также использование достаточно неагрессивной среды растворов ТФК.

Экспериментальная часть

Абсорбцию диоксидов углерода и серы в растворах трифторуксусной кислоты исследовали при комнатной температуре и атмосферном давлении.

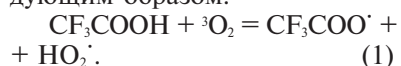
ТФК предварительно отгоняли ($T_{кип} = 72,4^{\circ}C$) и чистоту контролировали методом УФ-спектроскопии. Количество непрореагировавших газов на выходе из системы определяли путем потенциометрического титрования на приборе "Эксперт-001-3" с помощью рабочего электрода и стеклянного электрода сравнения. Ошибка определения составляет $\pm 0,03\%$.

Количество прореагировавшего CO_2 и SO_2 рассчитывали по результатам титрования за время пропускания отходящих газов через ловушку. Специфика такой методики определения абсорбции диоксидов серы и углерода ТФК заключается в том, что поскольку в реакционную систему подаются чистые CO_2 и SO_2 , то в зависимости от скорости подачи (от 2 до 30 мл/мин) при полной абсорбции диоксида в барботёре газовый поток в течение 5–25 мин на выходе из системы вообще не регистрируется.

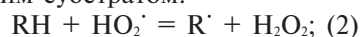
Водный раствор ТФК насыщали кислородом прокачкой через его объем воздуха или газообразного кислорода.

Обсуждение результатов

Теоретическое рассмотрение позволяет сделать вывод, что активными интермедиатами реакции различных субстратов молекулярным кислородом в среде трифторуксусной кислоты могут быть либо гидропероксидные радикалы, либо радикальные пары $CF_3COO^{\cdot} + OOH^{\cdot}$. Таким образом, взаимодействие растворенного молекулярного кислорода с трифторуксусной кислотой можно представить следующим образом:

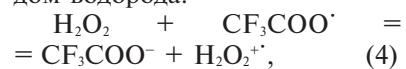


Образующийся гидропероксидный радикал реагирует с органическим или неорганическим субстратом:

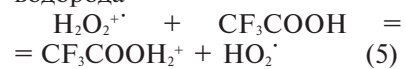


Действительно, как показано в литературе [6] методом

ИК-спектроскопии, взаимодействия различных субстратов (SO_2 , CO , CO_2 , алкены и др.) с ТФК приводят к образованию пероксогрупп. Однако при рассмотрении возможных путей превращения органических и неорганических субстратов в ТФК основную роль отводили только гидропероксидному радикалу, не акцентируя внимание на другом потенциально активном компоненте исследуемых систем — радикале CF_3COO^{\cdot} . Если предположить, что радикал CF_3COO^{\cdot} может взаимодействовать с пероксидом водорода:



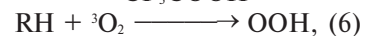
то после депротонирования катион-радикала пероксида водорода



в системе возможно образование радикалов HO_2^{\cdot} .

Были проведены неэмпирические расчеты методом МР2 (метод *ab initio* теории возмущений) термодинамических параметров указанной последовательности элементарных реакций (5) и (6) с учетом влияния сольватации методом РСМ (поляризуемая модель континуума).

Расчёты показали, что в среде жидкой трифторуксусной кислоты возможно образование катион-радикала $H_2O_2^{+}$, который далее, взаимодействуя с молекулой CF_3COOH , может депротонироваться в результате слабо эндотермичной реакции (32 кДж/моль) с образованием гидропероксидного радикала. Реакции (4) и (5) замыкают каталитический цикл, в результате которого превращение субстрата растворенным молекулярным кислородом в трифторуксусной кислоте может быть представлено суммарным процессом



в котором кислота CF_3COOH выполняет функцию катализатора. Другая ее важная функция состоит в том, что она может аккумулировать повышен-

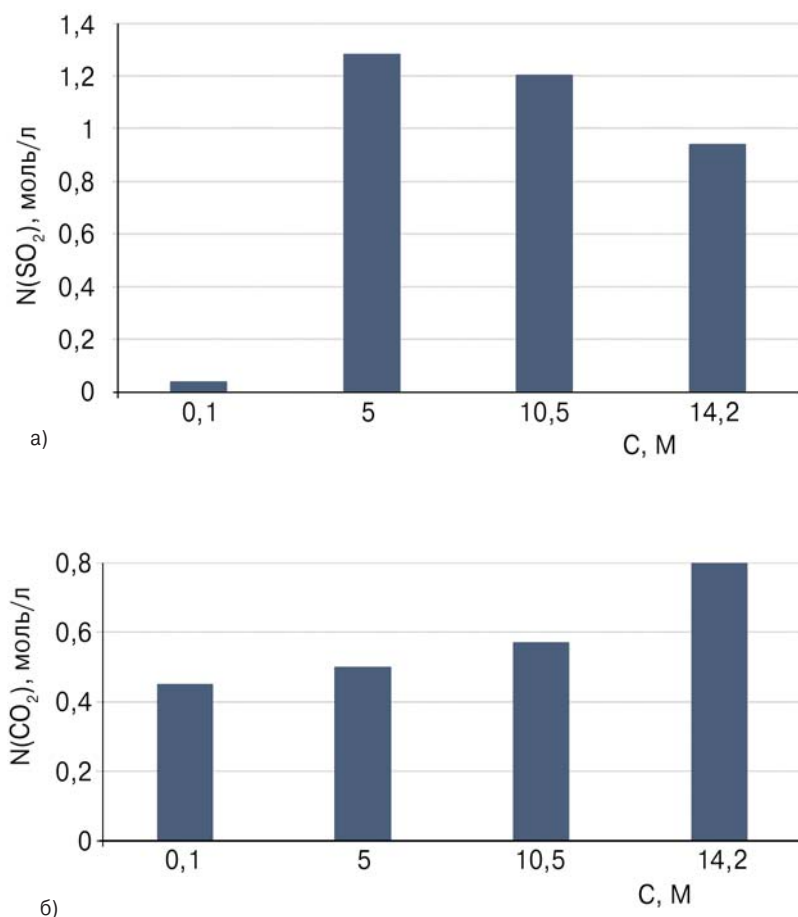
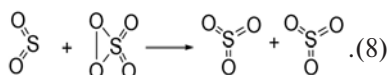
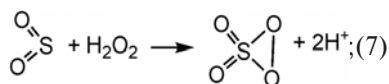


Рис. 1. Количество абсорбированного SO₂ (а) и CO₂ (б) при разных концентрациях раствора ТФК (С)
 The amount of absorbed SO₂ (a) and CO₂ (b) at different concentrations of the solution of TPA (C)

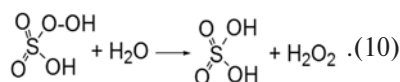
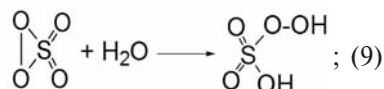
ные концентрации молекулярного кислорода [4].

Необходимо отметить, что для протекания этих реакций, как и в случае AlCl₃ (кислоты Льюиса, катализатор Фриделя-Крафтса), необходимо небольшое количество воды.

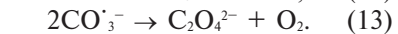
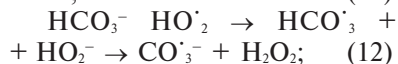
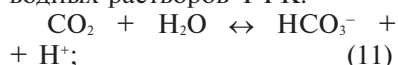
Реакция SO₂ для водных растворов ТФК протекает по следующей схеме:



Сочетание пероксогрупп и серы (VI) отвечает формульной единице SO₄, т.е. ангидрида кислоты Каро. После гидролиза при легком нагревании были получены H₂SO₄ и H₂O₂:



Взаимодействие CO₂ для водных растворов ТФК:



Образование щавелевой кислоты было показано качественной реакцией на оксалат-ион (образование CaC₂O₄) и подтверждено хроматографическим анализом.

Роль ТФК заключается в образовании промежуточного карбоксильного радикала, комбинация которого приводит к обнаружению C₂H₂O₄.

ТФК может рассматриваться как катализатор, активирующий растворенный O₂, расход которого можно компенсировать путем насыщения реак-

ционной среды кислородом воздуха.

В данной работе было определено влияние концентрации трифторуксусной кислоты на абсорбцию SO₂ и CO₂.

Как видно из рис. 1, а максимальной абсорбционной емкостью по SO₂ обладают 5 М растворы, далее при увеличении концентрации растворов количество поглощенного SO₂ несколько уменьшается (с 1,28 до 0,94 М), что может быть связано с понижением степени диссоциации кислоты, и, как следствие, с уменьшением концентрации протонов.

Количество абсорбированного CO₂ при разных концентрациях раствора ТФК приведено на рис. 1, б.

В диапазоне концентраций от 0,1 до 10,5 М, как это видно из рис. 1, б, абсорбция меняется мало: от 0,45 до 0,56 моль CO₂, но для безводной ТФК абсорбция заметно возрастает — на 40 %, что может быть связано с протеканием реакций олигомеризации CO₂. Действительно, в спектрах MALDI-TOF сухого остатка продуктов превращения CO₂ наблюдаются сигналы с массой молекулярного катиона 376, 409 и 440, которым могут соответствовать соединения с брутто-формулой C₈O₁₅N₇HO₂, C₈O₁₅N₇2HO₂ и C₈O₁₅N₅3HO₂.

Таким образом, в результате проведенных исследований выявлена способность трифторуксусной кислоты проводить превращение CO₂ с образованием щавелевой кислоты, что позволит использовать подобные системы для очистки газовых выбросов даже при комнатной температуре и атмосферном давлении.

Ранее было показано, что в растворах трифторуксусной кислоты происходит окисление СО до СО₂ с выходом не менее 97 %. Также было установлено, что растворы вполне эффективно поглощают оксиды азота с образованием азотной кислоты [7].

На основании полученных данных предлагается способ низкотемпературной каталитической очистки отходящих газов объектов нефтегазовой и металлургической промышленности, связанных со сжиганием углеводородного топлива, от оксидов углерода и диоксида серы. Этот способ включает прокачивание потока очищаемых газов через коллектор, заполненный 5,0–10,0 М водным раствором трифторуксусной кислоты. После насыщения в отработанный раствор подается воздух для регенерации каталитических свойств и отделяются образовавшиеся побочные продукты путем отстаивания, затем производится утилизация последних. В момент регенерации одного

коллектора поток газа направляется на второй коллектор. Это позволяет проводить процесс очистки газов в менее агрессивной среде, увеличить поглощающую способность реакционной среды, упростить процессы отделения и утилизации образующихся побочных продуктов.

На основании представленных данных становятся очевидными следующие преимущества предлагаемого способа очистки газовых выбросов с использованием трифторуксусной кислоты:

- способ позволяет осуществлять очистку от CO, CO₂ и SO₂ независимо от концентрации в выбросах;
- эффективность очистки газовых выбросов составляет 100 %;

- низкие энергозатраты (реакция протекает с высокой эффективностью при 20 °С и атмосферном давлении). Отходящие дымовые газы предварительно охлаждаются, используя энерготехнологические принципы, например на обогрев жилых помещений, теплиц и др.

- простота регенерации, которая заключается в насыщении системы кислородом воздуха;

- получение ценных продуктов (щавелевой кислоты) и возможных присадок к моторному топливу.

Таким образом, использование трифторуксусной кислоты позволит проводить высокоэффективную очистку от CO, CO₂ и SO₂ уже при 20 °С и атмосферном давлении.

Литература

1. Якимова И.Ю., Савицкая Ю.В., Вишнецкая М.В. Каталитическая очистка газовых выбросов от SO₂. Технологии нефти и газа. 2008. № 2. С. 56–58.
2. Вишнецкая М.В., Иванова М.С., Солкан В.Н., Жидомиров Г.М., Мельников М.Я. Активация молекулярного кислорода в трифторуксусной кислоте. Журнал физической химии. 2012. Т.86. № 5. С. 889–891.
3. Luo C., Dong W., Gu Y. Theory-guided access to efficient photodegradation of the simplest perfluorocarboxylic acid: trifluoroacetic acid. Chemosphere. 2017. V. 181. P. 26–36.
4. Асланов Л.А., Захаров М.А., Абрамычева Н.Л. Ионные жидкости в ряду растворителей. М., МГУ, 2005. 272 с.
5. Гехман А.Е., Столяров И.П., Ершова Н.В., Моисеева Н.И., Моисеев И.И. Гидропероксидное окисление трудноокисляемых субстратов: беспрецедентный разрыв связи С-С в алканах, окисление молекулярного азота. Кинетика и катализ. 2004. Т. 45. № 1. С. 45–66.
6. Солкан В.Н., Жидомиров Г.М., Мельников М.Я. Журн. физ. химии 2010. Т. 29. № 10. 14 с.
7. Вишнецкая М.В., Якимова И.Ю., Сидоренкова И.А. Сверхкислоты как катализаторы окисления неорганических субстратов. Журнал физической химии. 2006. № 2. С. 236–238.

References

1. Yakimova I.Yu., Savitskaya Yu.V., Vishnetskaya M.V. Kataliticheskaya ochestka gazovykh vybrosov ot SO₂. Tekhnologii nefi i gaza. 2008. № 2. S. 56–58.
2. Vishnetskaya M.V., Ivanova M.S., Solkan V.N., Zhidomirov G.M., Mel'nikov M.Ya. Aktivatsiya molekulyarnogo kisloroda v trifloruksusnoi kislothe. Zhurnal fizicheskoi khimii. 2012. T.86. № 5. S. 889–891.
3. Luo C., Dong W., Gu Y. Theory-guided access to efficient photodegradation of the simplest perfluorocarboxylic acid: trifluoroacetic acid. Chemosphere. 2017. V. 181. P. 26–36.
4. Aslanov L.A., Zakharov M.A., Abramychева N.L. Ionnye zhidkosti v ryadu rastvoritelei. M., MGU, 2005. 272 s.
5. Gekhman A.E., Stolyarov I.P., Ershova N.V., Moiseeva N.I., Moiseev I.I. Hidroperoksidnoe okislenie trudnookislyаемых substratov: bespretsedentnyy razryv svyazi S-S v alkanakh, okislenie molekulyarnogo azota. Kinetika i kataliz. 2004. T. 45. № 1. S. 45–66.
6. Solkan V.N., Zhidomirov G.M., Mel'nikov M.Ya. Zhurn. fiz. khimii 2010. T. 29. № 10. 14 s.
7. Vishnetskaya M.V., Yakimova I.Yu., Sidorenkova I.A. Sverkhkisloty kak katalizatory okisleniya neorganicheskikh substratov. Zhurnal fizicheskoi khimii. 2006. № 2. S. 236–238.

М.С. Иванова – канд. хим. наук, доцент, Политехнический институт (филиал) Северо-Восточного федерального университета имени М.К. Аммосова в г. Мирном, 678175 Россия, г. Мирный, ул. Тихонова 5, корп. 1, e-mail: ims.06@mail.ru • М.В. Вишнецкая – д-р хим. наук, профессор, РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 119991 Россия, г. Москва, Ленинский проспект 65, e-mail: mvishnetskaya@mail.ru • И.Ю. Скреплева – канд. хим. наук, доцент, e-mail: skrepleva-iy@yandex.ru • К.О. Томский – канд. техн. наук, доцент, Политехнический институт (филиал) Северо-Восточного федерального университета имени М.К. Аммосова в г. Мирном, 678175 Россия, г. Мирный, ул. Тихонова 5, корп. 1, e-mail: kirilltom@mail.ru

M.S. Ivanova – Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Polytechnic Institute (branch) of the North-Eastern Federal University named after M.K. Ammosov in Mirny town, 678175 Russia, Mirny, Tikhonov Str. 5, bld. 1, e-mail: ims.06@mail.ru • M.V. Vishnetskaya – Dr. Sci. (Chem.), Professor, Gubkin Russian State University of Oil and Gas (SRU), 119991 Russia, Moscow, Leninsky Prospect 65, e-mail: mvishnetskaya@mail.ru • I.Yu. Skrepleva – Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, e-mail: skrepleva-iy@yandex.ru • K.O. Tomsky – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Polytechnic Institute (branch) of the North-Eastern Federal University named after M.K. Ammosov in Mirny town, 678175 Russia, Mirny, Tikhonov Str. 5, bld. 1, e-mail: kirilltom@mail.ru