

УДК 54.44.677.042.62

Рецензент:
Бутенко А.М. — д.т.н., професор
Національного технічного університету
"Харківський політехнічний інститут"

Н.Ю. Масалітіна — ст. викладач, Національний технічний університет
"Харківський політехнічний інститут" (НТУ "ХПІ")

А.С. Савенков — д.т.н., професор, НТУ "ХПІ"

РОЗРОБКА БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ МЕТАЛ-ОКСИДНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ ОКИСНЕННЯ АМОНІАКУ ДО ЗАКИСУ АЗОТУ

Наноструктуровані каталітичні системи, що містять наночастки церій, купрум, манган та бісмут оксидів, були синтезовані золь-гель методом. Проведені комплексні дослідження фізико-хімічних властивостей наноструктурованих багатокомпонентних каталітичних композицій з високими питомою поверхнею та дисперсністю каталітично активного компонента. Каталітичні характеристики отриманих систем досліджені в реакції низькотемпературного окиснення NH_3 до закису азоту.

Наноструктурированные каталитические системы, содержащие наночастицы оксидов церия, меди, марганца и висмута, были синтезированы золь-гель методом. Проведены комплексные исследования физико-химических свойств наноструктурированных многокомпонентных каталитических композиций с высокими удельной поверхностью и дисперсностью каталитически активного компонента. Каталитические характеристики полученных систем исследованы в реакции низкотемпературного окисления NH_3 до закиси азота.

Постановка й актуальність задачі

Змішані каталітичні багатокомпонентні композиції на основі наноструктурованих оксидів привертають увагу дослідників, оскільки, коли дисперсні частинки твердої речовини стають нанорозмірними, відбувається різка зміна їх фізико-хімічних властивостей, у тому числі й каталітичної активності, розрахованої на одиницю поверхні, а також селективності. Ці зміни, що одержали в гетерогенному каталізі назву розмірних ефектів, експериментально були виявлені ще в середині 1950-х років, але протягом довгого часу вони не отримували фізично обґрунтованого пояснення. Тільки з появою нових високочутливих методів дослідження дисперсних матеріалів був досягнутий певний прогрес у розумінні фізичних причин розмірних ефектів.

Для створення каталізаторів нового покоління необхідно використовувати нові прийоми синтезу і модифікації. До таких актуальних високоефективних прийомів відносяться нанотехнологічні підходи отримання каталізаторів з високими питомою поверхнею і дисперсністю каталітично активних та модифікуючих компонентів [1–3].

Розробка методів та підходів до скерованого формування наноструктур із заданими фізико-хімічними властивостями є основним напрямком під час розробки технологій, що дозволяють отримати змішані оксидні каталітичні композиції. Цим обумовлена актуальність цієї роботи, яка полягає в дослідженні закономірностей фор-

мування наноструктур на основі церій, купрум, манган та бісмут оксидів із заданими фізико-хімічними властивостями. Каталітичні характеристики отриманих систем досліджували в реакції низькотемпературного окиснення NH_3 .

Експеримент. Для реакції низькотемпературного окиснення аміаку оптимальною є однорідна порувата структура каталізатора з діаметром пор 1–10 нм. Тому найбільш ефективними є мезопоруваті каталізатори, у яких весь поровий простір використовується в процесі реакції [4, 5]. Для отримання таких систем найбільш перспективним є золь-гель метод, що дозволяє цілеспрямовано контролювати розмір часток, питому поверхню та порувату структуру матеріалів на різних стадіях синтезу. Шляхом зміни різних параметрів синтезу: температури, концентрації, додавання стабілізаторів і структуроутворюючих агентів, введення низькомолекулярних лігандів у вихідний розчин, можливо управляти швидкістю утворення золів та драглів і потім отримувати матеріали із заданими властивостями.

Простота керування золь-гель синтезом обумовлює його наступні переваги: можливість досягти високої чистоти отриманих матеріалів, змінювати фізичні характеристики, такі як розподіл розмірів пор і об'єм пор, варіювати композиційну однорідність на молекулярному рівні; здатність синтезувати зразки за низьких температур; можливість вести декілька компонентів в одну стадію. Золь-гель синтез включає в себе утворення золю з наступним переходом його в гель. Гель формується в результаті конденсації часток золю.

Гелі, у свою чергу, за походженням поділяються на отримані із полімерного та колоїдного золю. Гель із полімерного золю утворюється під час полімеризації мономерів у складі золю. У гелі, що отриманий із колоїдного золю, частки дисперсної фази (міцели) взаємодіють за рахунок дисперсійних сил. Спосіб отримання ультрадисперсних композицій з використанням полімерних золів не одержав розповсюдження через чисельні труднощі, що пов'язані з апаратним оформленням, токсичністю реагентів, їх нестійкістю на повітрі та ін. В основному, використовують колоїдні золі, завдяки їх екологічності, низьким енерговитратам на виробництво та високій відтворюваності результатів.

Як прекурсор для синтезу змішаних церій-вмісних метал-оксидних каталізаторів складу Mn–Bi–Cu–Ce–O для реакції окиснення аміаку до N_2O використовували нітрати металів $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, $Mn(NO_3)_2$, $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Bi(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ як найбільш доступні реактиви. Для стабілізації золів використовували лимонну кислоту та ПЕГ 20 000 як стабілізатори та структуроутворюючі компоненти. Лимонна кислота $H_3C_6H_5O_7$ та поліетиленгліколи (ПЕГ), загальна структурна формула яких $HO(CH_2CH_2O)_nH$, нетоксичні, навіть можуть входити до складу харчових продуктів, а також фармацевтичних препаратів.

Для отримання простих оксидів та багатокомпонентних Mn–Bi–Cu–Ce–O метал-оксидних каталітичних композицій для низькотемпературного окиснення аміаку до закису азоту використовували модифікований цитратний метод. Цитрат-аніон (аніон лимонної кислоти $H_3C_6H_5O_7$) виступає в ролі стабілізатора, і концентрація цього йона впливає на процеси росту часток. Цитрат-іони покривають наночастки, надають їм негативний заряд (рис. 1), що викликає сильний відштовхувальний ефект

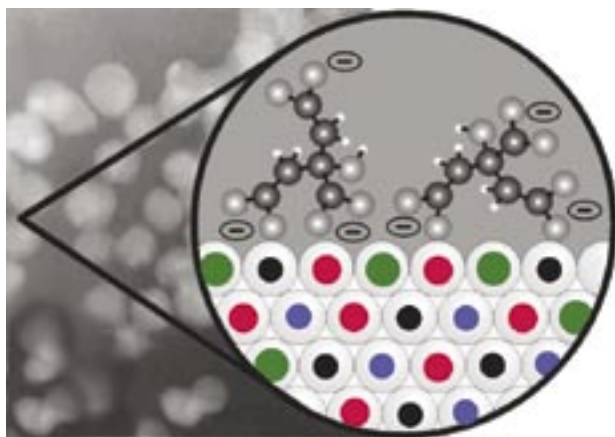


Рис. 1. Мікроснімок наночасток оксиду та ілюстрація поверхні наночасток оксиду, цитрат-аніони покривають поверхню наночастки [2]

і сприяє розколюванню лінійної структури та утворенню сферичної форми. Для остаточного дозрівання золю та повної дезінтеграції часток необхідно витримати N_2O розчин за кімнатної температури протягом 10–15 хв. Дозрівання золю запобігає можливості коагуляції та зберіганню агрегованих часток.

Під час перемішування й одночасного підігріву на магнітній мішалці протягом 2 годин були приготовані водні розчини бісмут, церій, манган та купрум нітратів. Потім розчини змішували з лимонною кислотою та ПЕГ 20 000 за різних співвідношень, отримуючи при цьому водно-органічну фазу, а потім при подальшому перемішуванні (за температури $90\text{ }^\circ\text{C}$) доводили стан суміші до утворення колоїду. Отримали зразки з різними молярними співвідношеннями активних компонентів та стабілізаторів.

Частину свіжоприготовлених колоїдних розчинів, отриманих з бісмут, церій, манган та купрум нітратів, піддали старінню в автоклаві за температури $92\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 11 годин, гідротермальній обробці за температури $125\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 3-х годин, швидкій високотемпературній обробці (за $510\text{ }^\circ\text{C}$). Гідротермальну обробку і старіння золів проводили в автоклаві. Отриману суспензію відфільтрували за кімнатної температури і також піддали термообробці. Швидку високотемпературну обробку проводили таким чином: отриманий свіжий золь або гель з церій нітрату поміщали в розігріту до $500\text{ }^\circ\text{C}$ піч і прожарювали за цієї температури протягом 2 годин. Це значно відбилося на формуванні пористої структури і величині питомої поверхні.

Встановлено, що розміри кристалітів і питома поверхня зразків без старіння золю й після старіння золю майже не відрізняються. Проте старіння вплинуло на пористу структуру — призвело до звуження діапазону розподілу пор за розмірами. У разі високотемпературної обробки золю був отриманий зразок з широким діапазоном розподілу пор за розмірами (10–30 нм), а при обробці гелю — з вузьким діапазоном розподілу пор за розмірами (3–4 нм). Це пов'язано з тим, що вологий гель має впорядковану структуру, тобто тривимірну структурну сітку близько розташованих частинок, які в разі видалення всіх летких компонентів створюють щільнішу структуру цих частинок, що впливає, таким чином, на поровий простір. У свою чергу, при обробці золю істотний вплив можуть надавати капілярні сили.

За одержаними результатами досліджень впливу мольного співвідношення реагентів, природи прекурсорів та режиму прожарювання на фазовий склад, морфології розроблених нанокмполітиів запропоновано модифіковану схему золь-гель синтезу змішаних церійвміс-

них метал-оксидних каталізаторів окиснення амоніаку до N_2O , наведена на рис. 2.

Для подальших досліджень за запропованою схемою були синтезовані прості оксиди — CuO , CeO_2 , MnO_2 , Mn_2O_3 , Bi_2O_3 , та багатокомпонентні церійвмісні каталітичні композиції: двокомпонентні оксидні системи з різним співвідношенням компонентів — $Cu-Ce-O$, $Bi-Ce-O$, $Bi-Cu-O$, $Cu-Mn-O$, $Mn-Ce-O$; трикомпонентні оксидні системи з різним співвідношенням компонентів — $Cu-Mn-Ce-O$; чотирикомпонентні оксидні системи з різним співвідношенням компонентів — $Cu-Mn-Ce-Bi-O$. Було досліджено понад сорок зразків каталітичних метал-оксидних композицій окиснення амоніаку до N_2O різного складу.

Для вибору параметрів технології каталітичних церійвмісних метал-оксидних композицій були проведені комплексні дослідження, окремі результати яких наведені в цій роботі.

Дослідження фазового складу проводили методом рентгенівської дифракції на дифрактометрі ДРОН-3 із монохроматизованим випромінюванням CuK_{α} . Розміри кристалітів визначали методом поршкової рентгенівської дифрактометрії (XRD difraction) з використанням формули Шерера. Морфологію синтезованих каталізаторів досліджували методами просвітлювальної електронної мікроскопії (ПЕМ) на електронному мікроскопі та адсорбції-десорбції

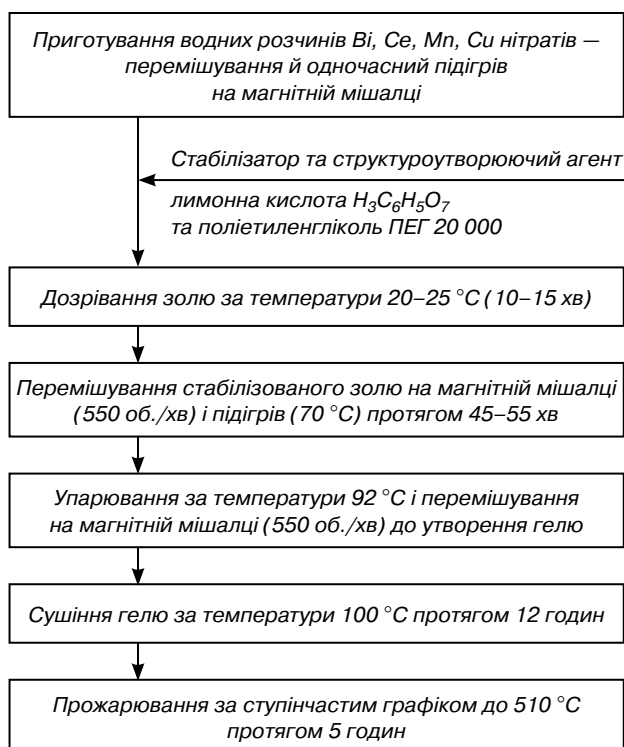


Рис. 2. Модифікована схема золь-гель синтезу змішаних церійвмісних метал-оксидних каталізаторів окиснення амоніаку до N_2O

N_2 . Питому поверхню визначали методом БЕТ (методом Брюнера-Еммета-Теллера (Brunauer-Emmett-Teller), розподіл пор за розмірами — методом БДХ (ВЖН) — метод Баррета-Джойнера-Халенди (Barret-Joyner-Halenda).

Дослідження структури та морфології мезопористих $Cu-Ce-O$ композитів показали, що за даними рентгенофазового аналізу (РФА) (рис. 3) усі зразки двофазні, складаються із CeO_2 зі структурою флюориту ($cF12$) та моноклінного CuO ($mC8$). Однак вміст купрум оксиду в них (табл. 1) був нижчим, ніж у вихідному заданому складі, можливо, через те, що частина купрум оксиду знаходилась у високодисперсному стані (розмір часток менше 2 нм).

Форма кривих адсорбції для зразків (рис. 4) типова для мезопоруватої структури. Форма петель гістерезису складна, тобто, присутні, напевно, різні форми пор з перевагою циліндричних та щілиноподібних. При цьому розподіл пор за розмірами для всіх зразків, синтезованих запропонованим модифікованим золь-гель методом, достатньо вузький, вони мали розмір 3–4 нм для співвідношення $Cu/Ce = 1:1$, для зразків із співвідношен-

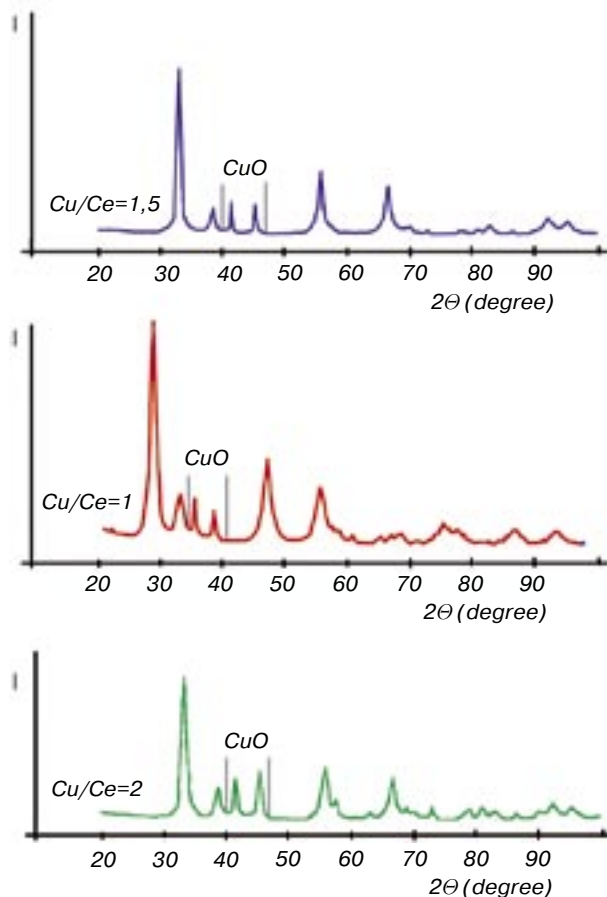


Рис. 3. Дифрактограми порошків $Cu-Ce-O$: $Cu/Ce = 1,5$ і $Cu/Ce = 2$ (CoK_{α} випромінювання); $Cu/Ce=1$ (CuK_{α} випромінювання)

Таблиця 1

Основні характеристики одержаних Cu–Ce–O композицій

Каталізатор	Cu/Ce (синтез)	Cu/Ce (РФА)	Середній розмір кристалітів, нм		Питома поверхня, м ² /г
			CeO ₂	CeO ₂	
Cu/Ce — 1,5	1,500	1,384	10	25	101
Cu/Ce — 1	1,000	0,393	7	33	53
Cu/Ce — 2	2,000	1,305	11	26	29

ням Cu/Ce = 1:1,5 пори мали розмір 5–6 нм (рис. 5). Таким чином, були отримані мезопоруваті каталітичні композити с вузьким розподілом пор за розмірами, що неможливо досягти в разі застосування традиційного методу осадження.

На рис. 6 наведені фрагменти результатів РФА Cu–Mn–Ce–O та Mn–Ce–O каталізаторів. Параметри кристалічної ґратки і відповідні середні розміри кристалітів були розраховані методом Селякова-Шерера. Основні рефлекси при $2\theta = 28,7; 33,1; 47,6; 56,2; 59,1; 69,2$ та $76,6$ для всіх каталізаторів Cu–Mn–Ce–O та Mn–Ce–O відповідають типовій кубічній флюоритоподібній структурі CeO₂ (JCPDS № 81-0792). Відсутність дифракційних піків, відповідних манган оксиду (JCPDS № 96-900-9082), свідчить, що частинки високодисперсного манган оксиду

(із дуже малими розмірами, щоб ідентифікувати їх методом РФА) або погано кристалізовані, або утворюють з високодисперсними купрум та церій оксидами твердий розчин Cu–Mn–Ce–O. Для зразків каталізаторів Cu_{0,1}Mn_{0,7}Ce_{0,2}O_x і Cu_{0,15}Mn_{0,7}Ce_{0,15}O_x результати РФА свідчать, що високодисперсний купрум оксид знаходиться на поверхні церій оксиду і/або проникає в його кристалічну решітку, утворюючи твердий розчин.

Розширення дифракційних піків змішаних метал-оксидних каталізаторів Cu–Mn–Ce–O в порівнянні з чистим церій оксидом свідчить про більшу дефектність кристалічної решітки і менший розмір кристалітів. Дифрактограма порошку CeO₂ наведена на рис. 7. Церій оксид (CeO₂) — стабільний, нетоксичний оксид (густина 7,13 г/см³, температура плавлення 2600 °С), має флюоритоподібну гранецентровану кубічну кристалічну структуру (рис. 8).

Із рис. 6 видно, що дифракційні піки всіх змішаних оксидів зміщуються в бік великих зна-

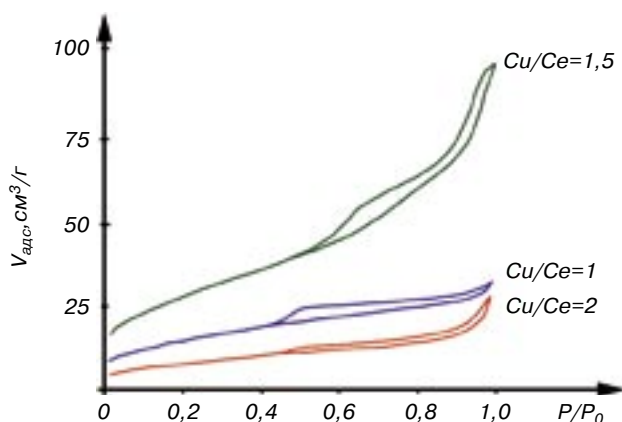


Рис. 4. Ізотерми адсорбції

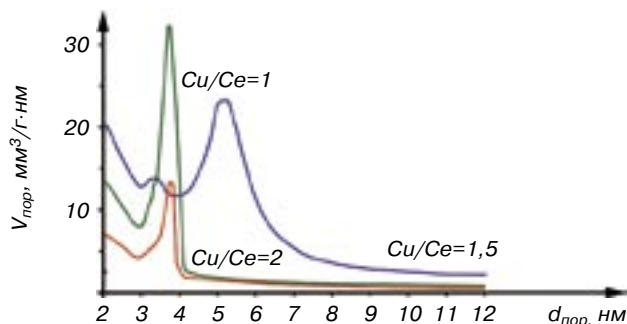


Рис. 5. Розподіл пор за розмірами

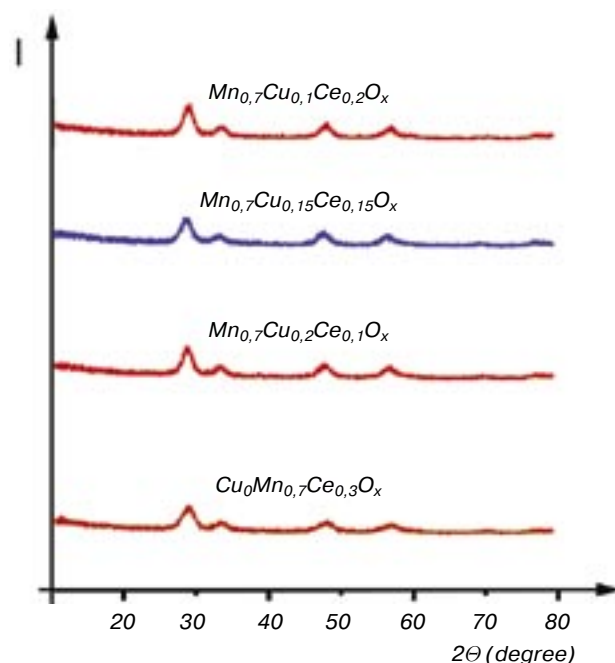


Рис. 6. Дифрактограми порошоків Cu–Mn–Ce–O оксидних каталітичних багатокомпонентних композицій різного складу

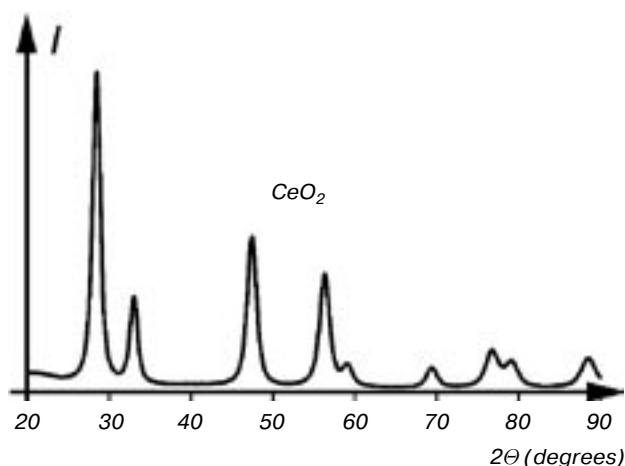


Рис. 7. Дифрактограма порошку CeO_2

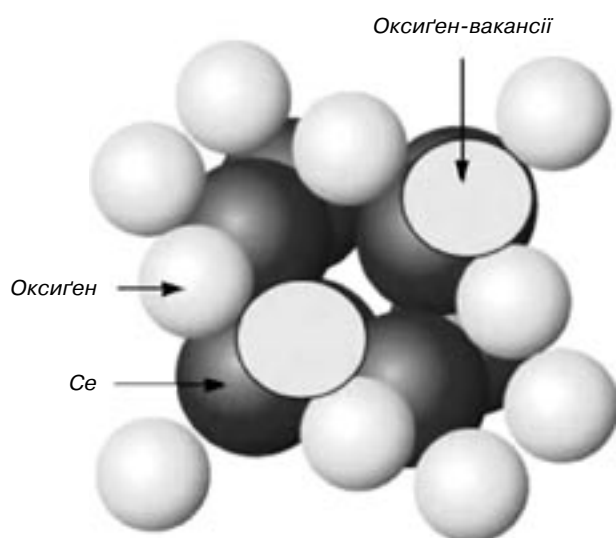


Рис. 8. Флюоритоподібна гранецентрована кубічна кристалічна структура CeO_2 [2]

чень 2θ , у порівнянні з чистим церій оксидом. Це, ймовірно, свідчить про здатність активних компонентів проникати в кристалічну ґратку церій оксиду з утворенням твердого розчину, що підтверджується зміною відповідних параметрів кубічної кристалічної ґратки церій оксиду.

Фізико-хімічні характеристики різних зразків каталізаторів, що наведені в табл. 2, свідчать про те, що досліджені каталітичні метал-оксидні композиції є впорядкованими структурами з достатньо вузьким розподілом пор за розмірами.

Як показано в табл. 2, параметр кубічної кристалічної ґратки церій оксиду в $\text{Cu}_{0,1}\text{Mn}_{0,7}\text{Ce}_{0,2}\text{O}_x$ (5,4116 Å) та $\text{Cu}_{0,15}\text{Mn}_{0,7}\text{Ce}_{0,15}\text{O}_x$ (5,412 Å) набагато менший, ніж для чистого CeO_2 (5,4276 Å), що свідчить про те, що певна кількість йонів Купруму і Мангану проникає в кристалічну ґратку церій оксиду, утворюючи твердий розчин Cu-Mn-Ce-O , оскільки йони Купруму і Мангану мають менший йонний радіус ($\text{Cu}^+ = 0,96 \text{ Å}$, $\text{Cu}^{2+} = 0,73 \text{ Å}$, $\text{Mn}^{2+} = 0,67 \text{ Å}$, $\text{Mn}^{3+} = 0,62 \text{ Å}$ та $\text{Mn}^{4+} = 0,56 \text{ Å}$), ніж йони Церію ($\text{Ce}^{3+} = 1,10 \text{ Å}$, $\text{Ce}^{4+} = 1,01 \text{ Å}$). Чим більше йонів Купруму і Мангану проникає в кристалічну ґратку церій оксиду, тим менше параметр кристалічної решітки і тим більше стабільність твердого розчину Cu-Mn-Ce-O , що утворився. Концентрація кисневих вакансій і мобільність адсорбованого Оксигену повинні підвищуватися при деформаціях кристалічної ґратки CeO_2 (рис. 8), що призводить до посилення окиснювально-відновних властивостей змішаних оксидів металів. Тому існування стабільного твердого розчину Cu-Mn-Ce-O і наявність синергетичного ефекту в змішаних Cu , Mn та Ce оксидних каталітичних композиціях у результаті підвищення концентрації поверхневого адсорбованого Оксигену й мобільності активного Оксигену є, можливо, причинами високої каталітичної активності змішаного оксидного композита складу $\text{Cu}_{0,15}\text{Mn}_{0,7}\text{Ce}_{0,15}\text{O}_x$.

Досліджували і чотириккомпонентну метал-оксидну композицію Cu-Mn-Bi-Ce-O , яку синтезували також за запропонованою схемою модифікованого золь-гель методу.

Результати дослідження показали, що всі зразки каталізаторів є мезопоруватими, тобто, їх структура характеризується наявністю порожнин або каналів з діаметром в інтервалі 2–50 нм (за класифікацією IUPAC).

Таблиця 2

Каталітична активність та фізико-хімічні характеристики різних метал-оксидних каталітичних композицій складу Cu-Mn-Ce-O

Каталізатор	Швидкість реакції окиснення амоніаку, ммоль/(г·с)	Питома поверхня $S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г, $\rho/\rho_0 = 0,07-0,3$	Загальний об'єм пор $V_{\text{пор}}$, см ³ /г $\rho/\rho_0 = 0,99$	$d_{\text{пор}}$, нм	I , нм Середній розмір кристалітів, нм	Параметр кристалічної ґратки, Å
$\text{Cu}_{0,2}\text{Mn}_{0,7}\text{Ce}_{0,1}\text{O}_x$	21,2	96,2	0,26	5,6	9,2	5,4121
$\text{Cu}_{0,15}\text{Mn}_{0,7}\text{Ce}_{0,15}\text{O}_x$	28,4	98,3	0,23	4,73	8,5	5,4105
$\text{Cu}_{0,2}\text{Mn}_{0,7}\text{Ce}_{0,1}\text{O}_x$	16,8	109,3	0,22	4,1	9,9	5,4197
$\text{Cu}_0\text{Mn}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{O}_x$	13,5	114,5	0,18	2,8	6,9	5,3987

Усі зразки характеризуються достатньо великою питомою поверхнею $S_{\text{ВЕТ}}$ (більше $95 \text{ м}^2/\text{г}$), що свідчить про ефективність вибраного методу синтезу змішаних оксидів з високорозвинутою поверхнею.

Для дослідження каталітичних властивостей різних зразків каталізаторів, визначення основних закономірностей перебігу реакції за різних температур і складу реакційної суміші, визначення умов проведення реакції, що забезпечують максимальну селективність за нітроген(I) оксидом, використовувалася установка з проточним реактором ідеального витіснення, яка наведена в роботі [7]. Каталітичні характеристики зразків каталізатора визначали за різних температур і часу контакту, оцінюючи їх за ступенем перетворення амоніаку і селективності по N_2O і NO . Реактор розміщався всередині безградієнтної електричної печі з обдувом. Визначення N_2O із суміші проводилося на хроматографі "Цвет-100" з детектором по теплопровідності. Вимірювання мікрокількостей захоплення було проведено на аналітичному газовому хроматографі "Цвет-500", оснащеному програмою для обробки хроматографічних піків. Методика дозволяла досліджувати процес у широкому інтервалі змін технологічних параметрів і вивчати вплив на вихід N_2O тільки одного із параметрів: тиску, температури, часу перебігу процесу або лінійної швидкості суміші. Точність хроматографічного аналізу по N_2 , N_2O , O_2 : похибка вимірювань $\pm 5\%$ відносних. Установка з проточно-циркуляційним реактором використовувалася для визначення кінетичних закономірностей перебігу реакції, отримання однопараметричних залежностей швидкостей окиснення амоніаку й утворення продуктів реакції від концентрації реагентів і продуктів реакції за різних температур. Вплив концентрації Оксигену вивчали за фіксованих концентрацій амоніаку в реакторі, а вплив концентрації амоніаку — за фіксованих концентрацій Оксигену в реакторі. Вплив води досліджувався за постійних концентрацій амоніаку і Оксигену над каталізатором.

Результати досліджень залежності ступеня окиснення NH_3 до N_2O від складу оксидної каталітичної композиції за температури $330\text{--}340^\circ\text{C}$, $\text{C}_{\text{NH}_3} = \text{CO}_2 = 6,5\%$ об. на манган-бісмутових оксидних каталізаторах, що промотовані мезопоруватим композитом CuO-CeO_2 ($\text{Cu/Ce} = 0,5\text{--}2$) з високою питомою поверхнею і високою дисперсністю активних компонентів, показали високу каталітичну активність розроблених метал-оксидних церійвмісних наноструктурованих каталізаторів [6, 7].

Розроблений каталізатор Mn-Bi-Cu-Ce-O складу, що показав найбільшу селективність, був вибраний для подальших досліджень за-

лежності ступеня окиснення амоніаку до N_2O від різних технологічних параметрів. Дослідження проводилися за різного співвідношенні амоніаку і кисню, температури процесу $330\text{--}340^\circ\text{C}$, часу контакту $0,1\text{--}1,6$ с, концентрації амоніаку C_{NH_3} $4\text{--}7\%$ об. Результати досліджень показали, що до $330\text{--}340^\circ\text{C}$ селективність по закису азоту зростає зі зростанням температури, потім починає зменшуватися, оскільки починає зростати ступінь перетворення до NO . У діапазоні концентрацій води $5\text{--}25\%$ ступінь перетворення до N_2O підвищується зі зростанням концентрації води.

Висновки

У роботі запропонований оригінальний спосіб керованого золь-гель синтезу наноструктурованих Mn-Bi-Cu-Ce-O каталізаторів різного складу з використанням низькомолекулярних лігандів. Показано, що розроблений спосіб дозволяє отримати мезопоруватий за класифікацією IUPAC церійвмісний каталізатор з вузьким розподілом пор за розмірами і великою питомою поверхнею. Дослідження активності та селективності розроблених каталізаторів показали, що для найбільш активного каталізатора ступінь перетворення по амоніаку складає $99,4\div 99,6\%$ за температур $330\text{--}340^\circ\text{C}$, час контактування — $\sim 1,2$ с. Визначені умови, за яких на вибраному каталізаторі Mn-Bi-Cu-Ce-O досягається максимальна селективність по цільовому продукту N_2O ($92,5\div 93,5\%$) і мінімальна по NO ($0,1\div 0,2\%$), при цьому необхідний надлишок O_2 та $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}}$ складає $\sim 25\%$ об. у газовій фазі.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Catalysis / Ed. by J.J. Spivey, Y-F. Han. — The Royal Society of Chemistry, 2014. — 287 p.
2. Ceramics Science and Technology, V. 2 — Materials and Properties-Reidel / Ed. by R. Riedel and I-W. Chen — Wiley. — 2010. — 862 p.
3. Ross J.R.H. Heterogeneous Catalysis Fundamentals and Applications / J.R.H. Ross. — Elsevier, 2012. — 223 p.
4. Slavinskaya E.M. Studies of the mechanism of ammonia oxidation into nitrous oxide over $\text{Mn-Bi-O}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst / E.M. Slavinskaya, S.A. Veniaminov, P. Notté [et al.] // Journal of Catalysis. — 2004. — V. 222. — № 1. — P. 129–142.
5. Bliznyk O.N. Production of nitrogen(I) oxide by low-temperature oxidation of ammonium / O.N. Bliznyk, V.V. Prezhdo // Polish Journal of Applied Chemistry. — Poland: Wydawnictwo PZWL, 2003. — V. 47. — № 2. — P. 65–72.
6. Масалітіна Н.Ю. Вплив складу і структури прекурсору на каталітичні властивості Се-вмісних каталізаторів низькотемпературного окиснення аміаку до закису азоту (N_2O) / Н.Ю. Масалітіна, А.С. Савенков // в кн. Ма-

теріали Всеукраїнської наукової конференції “Наукова Україна”, 25 травня 2015 р., Компанія SeKum Software, Україна, Дніпропетровськ. — С. 391–396.

7. Масалітіна Н.Ю. Нітроген(І) оксид. Дослідження процесу одержання шляхом низько-

температурного окиснення аміаку / Н.Ю. Масалітіна, А.С. Савенков, О.М. Близнюк, О.М. Огурцов // Хімічна промисловість України. — 2014. — № 5(124). — С. 54–58.

Стаття надійшла до редакції 12.08.2015 р.

УДК 54.44.677.042.62

Рецензент:
Бутенко А.М. — д.т.н., професор
Національного технічного університету
“Харківський політехнічний інститут”

О.М. Близнюк — д.т.н., професор, Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут” (НТУ “ХПІ”)

М.Ф. Клещев — д.т.н., професор, НТУ “ХПІ”

О.М. Огурцов — д.фіз.-мат.н., професор, НТУ “ХПІ”

ФОРМОВАНІ ОКСИДНІ КАТАЛІЗАТОРИ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСНЕННЯ АМОНІАКУ ДО NO. РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ

Проведений комплекс фізико-хімічних досліджень процесу формування каталітичної структури і геометрії дозволив запропонувати оптимальну технологію приготування багатокомпонентних селективних термостійких оксидних каталізаторів окиснення амоніаку до NO з мінімальним утворенням N₂O як побічного продукту. За рівнем фізико-механічних характеристик, селективності в реакції окиснення амоніаку, питомої активності, мінімізації утворення N₂O, як побічного продукту, запропоновані каталізатори перевершують промислові оксидні каталізатори. Ресурсні випробування показали високу термостабільність розроблених композицій.

Проведенный комплекс физико-химических исследований процесса формирования каталитической структуры и геометрии позволил предложить оптимальную технологию приготовления многокомпонентных селективных термостойких оксидных катализаторов окисления аммиака до NO с минимальным образованием N₂O как побочного продукта. По уровню физико-механических характеристик, селективности в реакции окисления аммиака, удельной активности, минимизации образования N₂O, как побочного продукта, предложенные катализаторы превосходят промышленные оксидные катализаторы. Ресурсные испытания показали высокую термостабильность разработанных композиций.

Постановка й актуальність задачі

Якість і асортимент каталізаторів значною мірою визначають рівень матеріальних, енергетичних і капітальних витрат, екологію виробництва, принципovu новизну і конкурентоспроможність технології. Тому створення теоретичних основ каталітичних процесів у технології нітроген оксидів та нітратної кислоти і розроблення високоселективних термостійких каталізаторів є предметом інтенсивних експериментальних і теоретичних досліджень [1–4].

Вирішення цієї проблеми ускладнено тим, що воно повинно спиратися на можливості технології каталізаторів, перспективу реального практичного втілення на існуючих або проєктованих виробництвах каталізаторів.

У зв'язку із встановленням деструктивного впливу закису азоту на озоновий шар атмосфери проблема викидів N₂O в атмосферу

у виробництвах HNO₃ (~400 тис. т/рік) набула особливої актуальності (потенціал глобального потепління — GWP(N₂O) = 310, тобто, за парниковим ефектом 1 т N₂O дорівнює 310 т CO₂). Також актуальною проблемою для України, що не має природних запасів металів платинової групи (МПГ), є розробка із дешевої та доступної сировини селективних термостійких оксидних каталізаторів окиснення амоніаку до NO з мінімальним утворенням N₂O як побічного продукту.

Найважливішими чинниками, що визначають активність і селективність каталізаторів, разом із фазовим складом, є величина його питомої поверхні і структура його гранул. Характер пористості часток контактної маси має велике значення для реакції окиснення амоніаку, що перебігає в зовнішньодифузійній області. Пориста структура значною мірою визначає механічну міцність каталізатора, тим самим впливає на його довговічність. Форма,