

УДК 631.841

*О.М. Близнюк^а, Н.Ю. Масалітіна^а, А.С. Савенков^а, О.М. Огурцов^а, О.В. Суворін^б,
О.О. Хлопицький^в*

СИНТЕЗ МУЛЬТИОКСИДНОГО КАТАЛІЗАТОРА ОКИСНЕННЯ АМОНІАКУ ДО НІТРОГЕН(II) ОКСИДУ

^а Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

^б Східноукраїнський національний університет ім. В. Даля, м. Северодонецьк

^в ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро

В статті наведено результати дослідження та розробки складу наноструктурованих мультиоксидних каталізаторів із застосуванням структуроутворюючих промоторів для процесу окиснення амоніаку до NO киснем повітря з мінімальним утворенням побічного продукту N₂O – потужного парникового газу. Для формування активної наноструктури каталізаторів з нададитивними властивостями для окиснення NH₃ до NO використовували екологічно безпечний цитратний золь-гель метод синтезу, який дозволяє цілеспрямовано контролювати розмір наночастинок, питому поверхню та порувату структуру матеріалів на різних стадіях синтезу. Встановлено, що введення SeO₂ в каталізатор стабілізує його структуру, підвищує термостабільність, перешкоджаючи спіканню і зменшенню питомої поверхні, що дозволить оптимізувати процес окиснення амоніаку у виробництві нітратної кислоти за рахунок зменшення завантаження благородних металів, зменшення кількості шкідливих викидів, зокрема потужного парникового газу N₂O, збільшення виходу цільового продукту та зниження енерговитрат.

Ключові слова: окиснення амоніаку, парниковий газ, нітроген(I) оксид, нітроген(II) оксид, мультиоксидні каталізатори, каталітична активність, селективність.

DOI: 10.32434/0321-4095-2019-124-3-98-108

Вступ

Актуальною проблемою для України, що не має природних запасів металів платинової групи, є розробка із дешевої та доступної вітчизняної сировини селективних термостійких мультиоксидних каталізаторів окиснення NH₃ до NO у виробництві нітратної кислоти із мінімальним утворенням N₂O, як побічного продукту, що є потужним парниковим газом [1–3]. Технологія отримання наноструктурованих оксидних композицій є сферою інтенсивних досліджень внаслідок широкого діапазону їх застосування [4–6]. Синтез каталітичних композицій для високотемпературного окиснення амоніаку до NO здійснювали золь-гель методом як найбільш перспективним та ефективним методом синтезу оксидних функціональних наноструктурованих матеріалів [6]. Розміри частинок таких порошків лежать в межах 10–100 нм, що забезпечує достатню ступінь їх рухливості за відсутності

агломерації, унікальність характеристик та технологічність для їх застосування як каталізаторів різноманітних процесів, оскільки властивості каталітичного композиту як кінцевого продукту залежать від характеристик синтезованого порошкоподібного матеріалу. Незважаючи на велику кількість робіт, присвячених золь-гель технології, синтез конкретних оксидів металів та їх композицій золь-гель методом потребує індивідуального підходу. Фазовий склад, розміри, форма та морфологія поверхні частинок визначаються типом солі, температурою, молярною концентрацією та величиною рН реакційного середовища, умовами термічної обробки [7].

Проведені нами попередні теоретичні та експериментальні дослідження [1–3, 8–10] показали, що найвищу селективність по NO проявляють оксиди Co, Cr, Fe. Серед них Co₃O₄ проявляє найвищу селективність по NO, достатньо високу для промислового застосування,

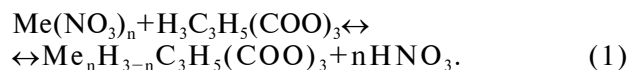
та найнижчу селективність з побічного продукту N_2O . Проте Co_3O_4 , а також і Cr_2O_3 , Fe_2O_3 як індивідуальні контакти не можуть застосовуватися внаслідок чутливості до каталітичних отрут (наприклад, сполук Сульфуру) та невисокої термічної стійкості. Достатньо швидко їх селективність з NO спадає, що унеможлиблює їх промислове застосування [1–3,8–10].

Метою даної роботи було дослідження впливу добавки SeO_2 на термостійкість та зносостійкість мультиоксидної каталітичної системи в реакції окиснення NH_3 , а також з'ясування ролі структури каталізаторів в утворенні активних окислених центрів. Вибір оксиду SeO_2 як модифікуючої добавки обумовлений можливістю утворення твердих розчинів, що характеризуються більш високою рухливістю кисню кристалічної ґратки та високої кисневої ємності, підвищеної механічної міцності та термічної стійкості. Наявність кислотно-основних центрів на поверхні SeO_2 сприяє адсорбції та подальшому перетворенню цілої низки сполук. Висока рухливість Оксигену в кристалічній решітці, а також здатність накопичувати Оксиген, забезпечують високу каталітичну активність SeO_2 в реакціях як повного, так і селективного окиснення [10–12].

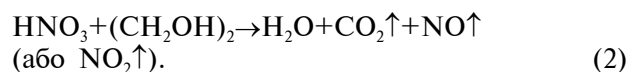
Методика експерименту

Як вихідні реагенти в роботі використовувались: кобальт(III) нітрат $Co(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, ферум(II) нітрат $Fe(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, церій(III) нітрат $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$; амоніак водний NH_4OH ; нітратна кислота HNO_3 . Серію змішаних оксидних каталітичних композицій для високотемпературного окиснення NH_3 до NO синтезували модифікованим цитратним золь-гель методом, який базується на тому, що сполуки металів з органічними молекулами типу хелатів утворюють за участі солей неорганічних кислот водні розчини (золі), які полімеризуються та перетворюються на ксерогелі [4–6]. Гелі комплексних сполук розкладаються за $100–600^\circ C$ з утворенням прекурсору, який при нагріванні до відносно невисоких температур кристалізується у вигляді оксидів. Як вихідні компоненти використовували, окрім нітратів металів, також HNO_3 , NH_4OH , хелатоутворюючі органічні речовини – 96% цитринову кислоту як золеутворювач та 99,8% етиленгліколь як структуроутворюючий агент. Змінюючи умови золь-гель синтезу контролювали текстуру та морфологію синтезованих наноструктурованих каталітичних композицій. Для встановлення найбільш доцільних технологічних умов варіювали температуру розчинення, час

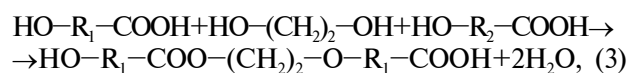
перемішування, швидкість перемішування, рН, концентрацію реагентів, концентрацію органічних комплексоутворювачів, порядок змішування складових розчину, температуру формування гелю, тривалість процесу утворення гелю при випаровуванні, температуру сушіння, температуру та тривалість пропікання порошку. Встановлено, що найбільш важливими параметрами є рН розчинів, склад та концентрація комплексоутворювача, температура та тривалість процесу утворення гелю [6]. Цитратний прекурсор отримували наступним чином. Готували розчин окремому нітрату металу або суміш нітратів металів в розрахованому співвідношенні. певну кількість цитринової кислоти розчиняли в розрахованій кількості етиленгліколю за постійного перемішування та нагрівання. До виготовленого розчину додавали розчин нітратів обраних металів. При цьому перебігала наступна реакція у загальному вигляді:



Відбувалась взаємодія катіонів металів з надлишком цитринової кислоти, утворювались цитратні комплекси, серед них поліядерні комплекси (для утворення яких надлишок цитринової кислоти складав 1,5 моль на 1 моль катіону певного металу). Одержану суміш нагрівали протягом трьох годин на водяній бані за температури $80–90^\circ C$ за безперервного перемішування для розкладання надлишку нітратної кислоти, яка виділяється за реакцією (1). Це необхідно, оскільки HNO_3 та її органічні похідні є небезпечними в розчині тому, що органічні нітрати можуть вибухати при нагріванні [4–6]. При цьому протікає реакція за надлишку етиленгліколю у співвідношенні 4–5 моль на 1 моль катіона металу:



За цих умов із розчину видаляється вода та проходять реакції поліконденсації цитратних комплексів і надлишку цитринової кислоти з етиленгліколем:



де R_1 та R_2 відносять до комплексу металу або до цитринової кислоти [4–6]. Внаслідок випа-

ровування H_2O розчин поступово густішає та перетворюється на гель. Температуру загущення розчину підтримували не вище 95°C для запобігання розкладу комплексів і випадання осаду у вигляді солей. Час загущення вибирали таким чином, щоб реакції (1)–(2) дійшли до кінця.

Температурний режим подальшого термооброблення підбирали таким чином, щоб запобігти утворенню проміжних продуктів реакції та сприяти видаленню органічних карбонвмісних речовин, оскільки до складу розчину входить багато органічних складових. Була обрана ступенева термообробка для забезпечення перебігу процесів видалення розчинника, розкладу карбоксилатів та отримання наноструктурованих кристалів контрольованого розміру та фазового складу. Цей процес здійснювали у атмосфері повітря, без використання інертних газів або вакууму для спрощення апаратного оформлення процесу, зменшення витрат на процес одержання наноструктурованих порошоків, в тому числі і за рахунок використання легкодоступної та дешевої сировини. В середовищі з $\text{pH} > 5$ фактором, що лімітує процес гелеутворення, є гідроліз, кластери ростуть за рахунок об'єднання мономерів, формується тривимірна полімерна сітка з формуванням пор з діаметрами, що характерні для мезопоруватих структур. Тому процес здійснювали за $\text{pH} 6$, для чого додавали розчин NH_4OH після змішування вихідних розчинів. За цих значень pH домінує утворення полідентатних цитратних комплексів металів [4–6].

Рентгенофазовий аналіз (РФА) отриманих оксидних каталізаторів виконували на установці «ДРОН–3М». Термічні дослідження виконано на дериватографі QD–1500. Каталітичну активність одержаних композицій визначали проточним методом на укрупненій лабораторній установці, що дозволяє моделювати промислові умови, яка наведена в роботах [1,2].

Результати та їх обговорення

Були проведені дослідження каталітичної активності та фізико-хімічних властивостей серії мультиоксидних каталізаторів Fe-Co-Ce-O з різним співвідношенням компонентів, оскільки простим оксидам не вистачає структурної міцності, щоб протягом тривалого часу працювати в циклі «сорбція–окиснення–десорбція» без деградації власної структури в зоні високотемпературної каталітичної конверсії амоніаку за присутності високоактивних сполук. Результати досліджень, що наведені на рис. 1,а, показують, що ступінь конверсії до NO на індивідуальних оксидах з ростом температури досить швидко спадає. Оскільки сукупністю потрібних характеристик – термостійкістю та зносостійкістю – відзначаються структурно модифіковані складні оксиди [7,9], то були приготовлені та досліджені зразки оксидних каталізаторів Fe-Co-O в широкому інтервалі зміни концентрацій кобальт оксиду, а також Co-Ce-O та Fe-Ce-O .

Система $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$

Дослідження активності та селективності з NO від складу системи Co-Ce-O здійснювали при $880\text{--}920^\circ\text{C}$ за оптимального часу контактування. На рис. 1, в наведені результати дослідження каталітичної системи Co-Ce-O , що містить CeO_2 та Co_3O_4 в різних співвідношеннях, яка в реакції окиснення NH_3 раніше детально не вивчалась. Co_3O_4 має структуру нормальній шпінелі із константою ґратки $0,809\text{ нм}$.

При нагріванні вище 850°C Co_3O_4 втрачає Оксиген спочатку повільно, а при 900°C інтенсивно, з утворенням α -фази CoO з надлишковим Оксигеном ($\approx \text{CoO } 1,07$). Вище 1000°C α - CoO повністю втрачає надлишковий Оксиген. Додавання CeO_2 до Co_3O_4 приводить до зростання термостійкості Co-Ce-O каталізатора в реакції окиснення NH_3 та підвищення активності і се-

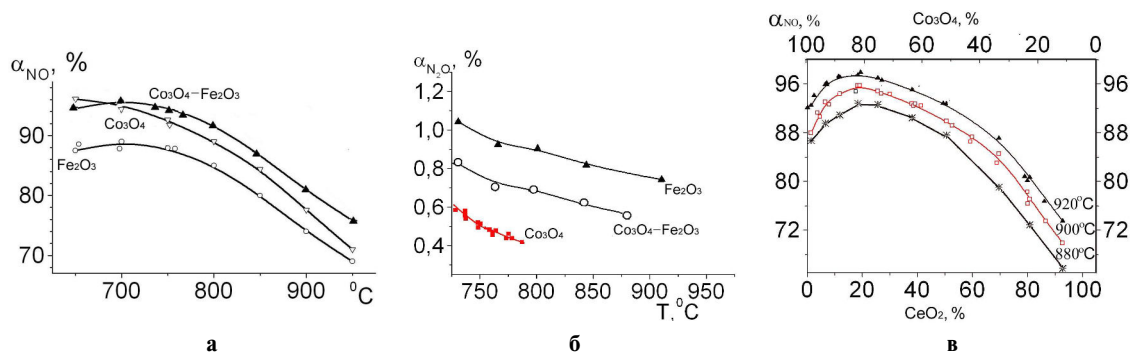


Рис. 1. Залежність ступеню перетворення на каталізаторах різного складу від температури: а – до NO ; б – до N_2O ; в – залежність α_{NO} від складу каталізатора Co-Ce-O , $\tau=1,2 \cdot 10^{-2}$ с

лективності при високих температурах. Кислостійкий і термостійкий CeO_2 надає змішаному контакту стабільність в роботі за підвищених температур. Так, якщо на чистому Co_3O_4 при 880°C $\alpha_{\text{NO}}=90,5\%$, то з додаванням CeO_2 ступінь конверсії зростає та досягає $94,5\%$ за вмісту CeO_2 10 мас.%, і при 15 мас.% CeO_2 ступінь конверсії до NO дорівнює $96,5\%$, а при додаванні до оксиду кобальту 20–25% CeO_2 ступінь конверсії досягає $97,5\%$. Така закономірність спостерігається при всіх досліджених температурах. При додаванні до Co_3O_4 більше 50% CeO_2 різко знижується ступінь конверсії при всіх досліджених температурах.

Система $\text{CeO}_2\text{--Fe}_2\text{O}_3$

В реакції високотемпературного окиснення NH_3 до NO система Fe--Ce--O раніше не була досліджена. Із багатьох досліджених оксидів металів CeO_2 є найбільш перспективним для стабілізації каталітичних властивостей Fe_2O_3 через високу температуру плавлення CeO_2 , відсутність фазових переходів та хімічних сполук в інтервалі температур окиснення NH_3 , здатність утворювати тверді розчини з Fe_2O_3 . Дана система була досліджена в широкому інтервалі температур ($880\text{--}920^\circ\text{C}$), часу контактування $\tau=1,2\cdot 10^{-2}$ с та вмісту NH_3 в амоніачно-повітряній суміші $9,5\text{--}10,0\%$. Фрагменти результатів досліджень залежності ступеню окиснення NH_3 до NO від складу каталізатора Fe--Ce--O , що приведені на рис. 2, а, свідчать, що з додаванням термостійкого CeO_2 зростає ступінь конверсії до NO за високотемпературного окиснення амоніаку до NO , порівняно із каталізатором, що

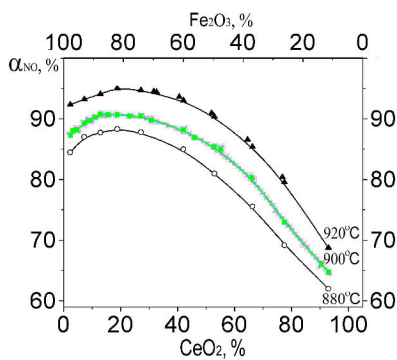
не містить CeO_2 .

Оскільки додавання CeO_2 підвищує термостійкість мультиоксидних каталізаторів, перешкоджає спіканню, а також забезпечує більш стабільну роботу каталізатора в нестационарних промислових умовах, були проведені дослідження тернарної каталітичної системи Fe--Co--Ce--O . Фрагменти результатів досліджень каталітичної активності, що наведені на рис. 2, б, свідчать, що з додаванням термостійкого CeO_2 при всіх досліджених температурах ступінь конверсії до NO зростає, порівняно із Fe--Co--O каталізатором, що не містить CeO_2 (рис. 1, а).

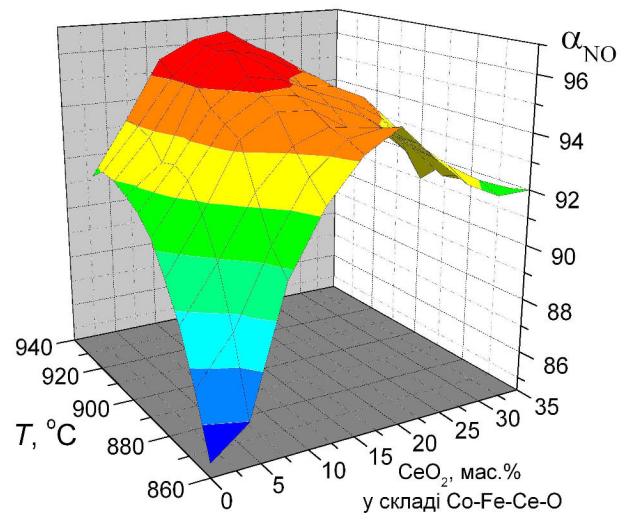
Для встановлення кореляцій між структурою мультиоксидних каталізаторів, розміром часток активного компоненту та їх каталітичними властивостями (активності, селективності), а також встановлення технологічно доцільних параметрів їх синтезу були проведені фізико-хімічні дослідження всіх синтезованих композицій методами термічного (DSK-TG) та рентгенофазового аналізу.

На рис. 3(а) представлені фрагменти результатів РФА бінарних оксидів Fe--Co--O за різних концентрацій кобальт та ферум оксидів. Згідно з даними РФА, зразок $\text{Co}_3\text{O}_4(0)\text{--Fe}_2\text{O}_3(100)$, що не містить Кобальт, складається із достатньо великих кристалітів $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ з розмірами нанокристалітів $55\text{--}70$ нм, з параметрами ромбоїдричної комірки $a=0,5034$ нм; $c=1,3752$ нм (крива 5) [14,15].

Проте розмір та форма частинок Fe_2O_3 суттєво залежить від умов синтезу. Результати термічного аналізу одержаного цитратного прекур-



а



б

Рис. 2. Залежність ступеню перетворення α_{NO} від складу каталізатора:
а – Fe--Ce--O , $\tau=1,2\cdot 10^{-2}$ с; б – Co--Fe--Ce--O від температури

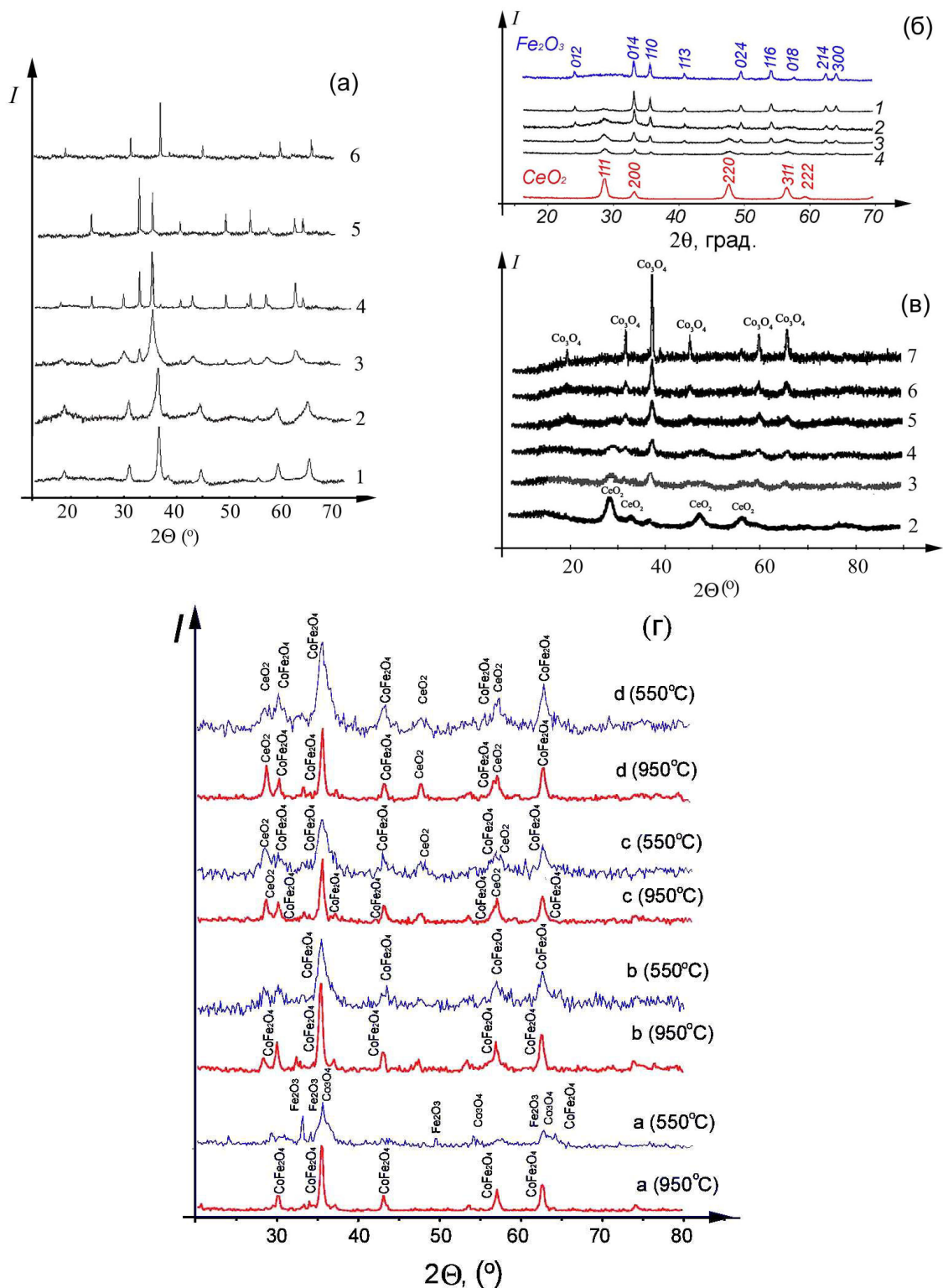


Рис. 3. Фрагменти результатів РФА мультиоксидних каталізаторів, вміст в мас. %: (а) 1 – $\text{Co}_3\text{O}_4(90)\text{--Fe}_2\text{O}_3(10)$; 2 – $\text{Co}_3\text{O}_4(55)\text{--Fe}_2\text{O}_3(45)$; 3 – $\text{Co}_3\text{O}_4(30)\text{--Fe}_2\text{O}_3(70)$; 4 – $\text{Co}_3\text{O}_4(20)\text{--Fe}_2\text{O}_3(80)$; 5 – $\text{Fe}_2\text{O}_3(100)$; 6 – $\text{Co}_3\text{O}_4(100)$; (б) 1 – $\text{CeO}_2(95)\text{--Fe}_2\text{O}_3(5)$; 2 – $\text{CeO}_2(90)\text{--Fe}_2\text{O}_3(10)$; 3 – $\text{CeO}_2(85)\text{--Fe}_2\text{O}_3(15)$; 4 – $\text{CeO}_2(75)\text{--Fe}_2\text{O}_3(25)$; в) 7 – $\text{Co}_3\text{O}_4(100)$, 6 – $\text{Co}_3\text{O}_4(95)\text{--CeO}_2(5)$, 5 – $\text{Co}_3\text{O}_4(90)\text{--CeO}_2(10)$, 4 – $\text{Co}_3\text{O}_4(85)\text{--CeO}_2(15)$, 3 – $\text{Co}_3\text{O}_4(80)\text{--CeO}_2(20)$, 2 – $\text{Co}_3\text{O}_4(60)\text{--CeO}_2(40)$; (г): а – $\text{Co}_3\text{O}_4(70)\text{--Fe}_2\text{O}_3(30)\text{--CeO}_2(0)$; б – $\text{Co}_3\text{O}_4(68)\text{--Fe}_2\text{O}_3(30)\text{--CeO}_2(2)$; в – $\text{Co}_3\text{O}_4(65)\text{--Fe}_2\text{O}_3(30)\text{--CeO}_2(5)$; д – $\text{Co}_3\text{O}_4(62,5)\text{--Fe}_2\text{O}_3(30)\text{--CeO}_2(7,5)$

сору каталізатору Fe_2O_3 показали наявність достатньо сильного ендоефекту (115°C , $\Delta m=22\%$) внаслідок видалення різних форм води; достатньо слабкий екзопік (250°C , $\Delta m=3\%$) внаслідок розкладання органічних карбонвмісних сполук, стабілізаторів; середній екзопік (400°C , $\Delta m=0\%$) внаслідок кристалізації основної маси зразка. Фазовий склад та розміри кристалітів одержаного порошку $\text{Co}_3\text{O}_4(0)\text{--}\text{Fe}_2\text{O}_3(100)$ за різних температур пропікання за результатами РФА наведені в табл. 1.

Результати фрагментів РФА зразків $\text{Co}_3\text{O}_4(y)\text{--}\text{Fe}_2\text{O}_3(x)$ ($x=99\text{--}94\%$, $y=1\text{--}6\%$), що наведені на рис. 3, а, містять рефлекси, що належать тільки $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Середній розмір кристалітів гематиту складає $30\text{--}34$ нм, тобто домінує наноструктура гематиту з розміром кристалітів, суттєво менших порівняно з відповідними розмірами у зразку $\text{Co}_3\text{O}_4(y)\text{--}\text{Fe}_2\text{O}_3(x)$ ($x=100\%$, $y=0\%$). Можливо, утворюються кристаліти Co_3O_4 досить малого розміру, проте вони рентгенографічно не виявляються, змішаного фериту теж не виявлено. Дифрактограми зразків $\text{Co}_3\text{O}_4(y)\text{--}\text{Fe}_2\text{O}_3(x)$ ($x=93\text{--}80\%$, $y=7\text{--}20\%$) містять лінії корундової та шпінельної структур, за сталого значення параметра ґратки фази шпінелі ($a=0,8376$ нм) спадає ширина ліній на дифрактограмах зі зростанням концентрації Co_2O_3 , що може свідчити про утворення більш однорідної та менш дефектної шпінелі, середній розмір кристалітів шпінелі в зразках знаходиться в діапазоні $35\text{--}45$ нм [14,15]. Середній розмір кристалітів $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в цьому діапазоні концентрацій кобальту лежить в межах $30\text{--}90$ нм. Із зростанням концентрації кобальту в зразках каталізатору $\text{Fe}_2\text{O}_3(x)\text{--}\text{Co}_3\text{O}_4(y)$ ($x=85\text{--}50\%$, $y=15\text{--}50\%$) вміст гематиту зменшується, утворюється змішана залізо-кобальтова шпінель. При зростанні вмісту Co_3O_4 формується гематит та кобальтовий ферит від CoFe_2O_4 до $\text{Co}_{2,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_4$; параметр елементарної комірки змішаної шпінелі спадає до $0,8203$ нм, середній розмір кристалітів гематиту в діапазоні $10\text{--}90$ нм, а для кристалітів шпінелі $30\text{--}35$ нм. Дифрактограми зразків $\text{Fe}_2\text{O}_3(x)\text{--}\text{Co}_3\text{O}_4(y)$ ($x=45\text{--}95\%$, $y=55\text{--}5\%$) містять лінії тільки шпінелі, параметри ґратки змінюються в діапазоні $0,8202\text{--}0,8106$ нм;

починаючи з $\text{Co}_3\text{O}_4(70)\text{--}\text{Fe}_2\text{O}_3(30)$ формується окрім змішаної шпінелі структура Co_3O_4 з параметром ґратки $0,8082$ нм, розмір кристалітів складає $10\text{--}25$ нм. Тобто із зростанням вмісту кобальт оксиду спостерігається зміна структур в діапазоні досліджених складів, що відповідає переходу від дрібнокристалічного $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ до змішаних залізо-кобальтових дефектних шпінелей різного складу загальною формулою $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$ та різного ступеню дисперсності [14,15].

Фрагмент результатів DSK-TG для отриманих золь-гель методом оксидних каталітичних систем складу $\text{Co}_3\text{O}_4(y)\text{--}\text{Fe}_2\text{O}_3(x)$ наведено на рис. 4,а,б. Як свідчать результати DTG рис. 4,а, дегідратація кобальтового цитратного прекурсорю для системи $\text{Co}_3\text{O}_4(y)\text{--}\text{Fe}_2\text{O}_3(x)$ ($x=100\%$, $y=0\%$), відбувається при $105\text{--}215^\circ\text{C}$, максимальна швидкість втрати маси спостерігається при 190°C , що відповідає ендотермічному ефекту на кривій DTA та супроводжується втратою маси до $20\text{--}25\%$ (TG-крива). Друга стадія розкладання (втрати маси до 45% при $215\text{--}315^\circ\text{C}$ відбувається з максимальною швидкістю при 315°C , потім спостерігається зростання маси на 5% та екзотермічний ефект (крива DTA), що свідчить про утворення Co_3O_4 . Далі на TG-кривій спостерігається ділянка сталої маси, до останньої стадії при $895\text{--}910^\circ\text{C}$, на якій відбувається розкладання Co_3O_4 на CoO і O_2 з максимальною швидкістю при 910°C (на кривій DTA наявний слабкий ендотермічний ефект).

Фрагмент результатів DSK-TG для отриманих золь-гель методом оксидних каталітичних систем складу $\text{Co}_3\text{O}_4(y)\text{--}\text{Fe}_2\text{O}_3(x)$ на прикладі системи $\text{Co}_3\text{O}_4(55)\text{--}\text{Fe}_2\text{O}_3(45)$ наведено на рис. 4,б. За температур $115\text{--}335^\circ\text{C}$ відбувається втрата ваги за рахунок видалення адсорбованої та кристалізаційної води та при $360\text{--}530^\circ\text{C}$ втрата ваги за рахунок видалення хімічно зв'язаної води та розкладання прекурсорів з утворенням відповідних оксидів. Результати DSC демонструють слабкий пік при $80\text{--}115^\circ\text{C}$, що відповідає видаленню фізично зв'язаної води, та два ендотермічних піка при $\sim 275\text{--}305^\circ\text{C}$ та $325\text{--}350^\circ\text{C}$, що відповідають видаленню хімічно зв'язаної води та розкладанню кобальтових та залізних прекурсорів з утворенням відповідних оксидів.

Таблиця 1
Фазовий склад та розміри кристалітів $\text{Co}_3\text{O}_4(0)\text{--}\text{Fe}_2\text{O}_3(100\%)$ за різних температур пропікання (за результатами РФА)

320 ⁰ С		420 ⁰ С		520 ⁰ С		820 ⁰ С		920 ⁰ С	
Фаза	d, нм	Фаза	d, нм	Фаза	d, нм	Фаза	d, нм	Фаза	d, нм
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	2–5	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	5–6	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	14–16	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	40–50	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	75–85

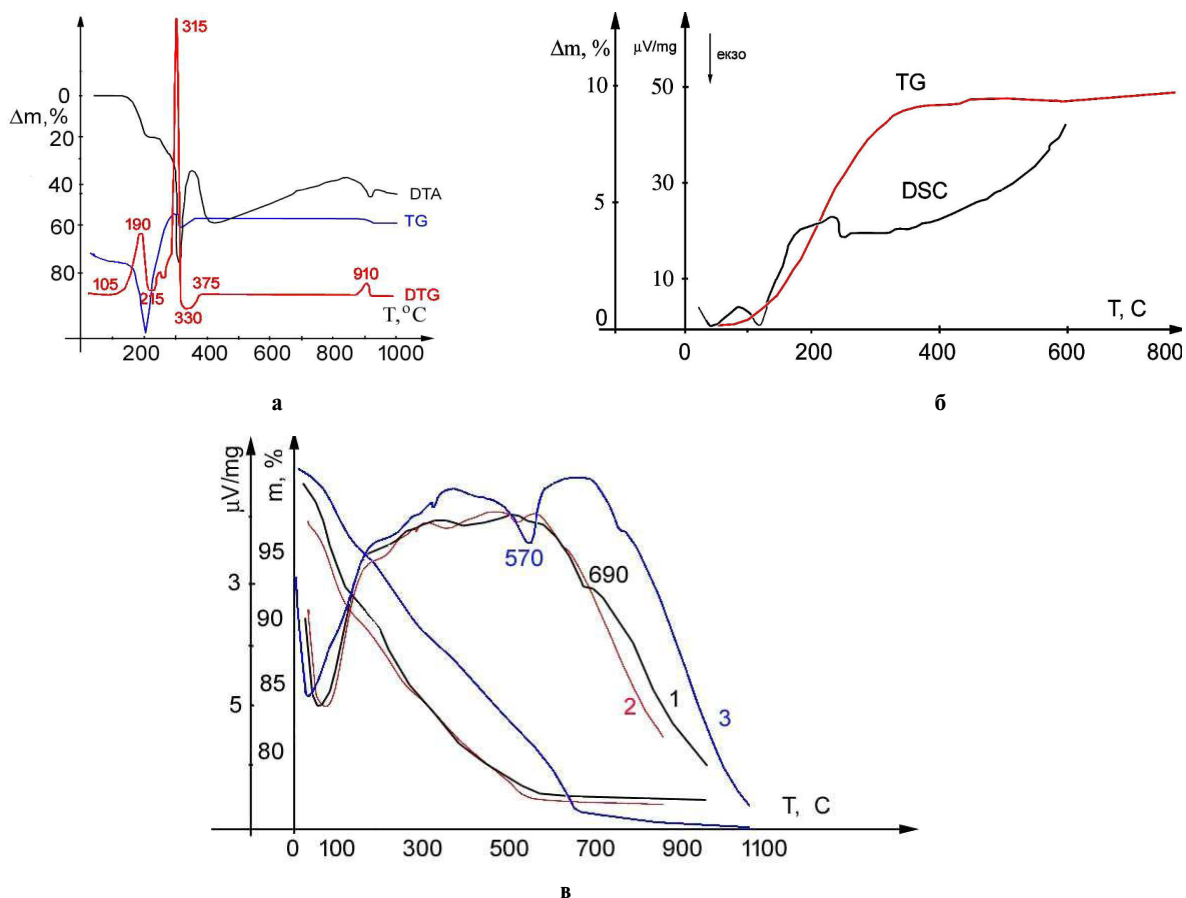


Рис. 4. Результати DTA-DSC-DTG одержаних модифікованим цитратним золь-гель методом прекурсорів каталізаторів різного складу, вміст в мас. %: а – $\text{Co}_3\text{O}_4(100)\text{--Fe}_2\text{O}_3(0)$; б – $\text{Co}_3\text{O}_4(55)\text{--Fe}_2\text{O}_3(45)$; в: 1 – $\text{Co}_3\text{O}_4(54)\text{--Fe}_2\text{O}_3(44)\text{--CeO}_2(2)$; 2 – $\text{Co}_3\text{O}_4(65)\text{--Fe}_2\text{O}_3(30)\text{--CeO}_2(5)$; 3 – $\text{Co}_3\text{O}_4(60)\text{--Fe}_2\text{O}_3(30)\text{--CeO}_2(10)$

Фрагменти результатів РФА індивідуальних оксидів Co_3O_4 , CeO_2 та $\text{Co}\text{--Ce}\text{--O}$ наведені на рис. 3, в. Для Co_3O_4 , CeO_2 всі дифракційні піки відповідають структурі кобальтової шпінелі та структурі флюориту, відповідно. Проте для зразків $\text{Co}\text{--Ce}\text{--O}$ різного складу дифракційні піки більш слабкі. Кобальт в структурі каталізаторів присутній у вигляді кристалічної фази Co_3O_4 , параметри елементарної комірки Co_3O_4 складають $\sim 0,808$ нм. При збільшенні вмісту CeO_2 у зразках каталізаторів $\text{Co}\text{--Ce}\text{--O}$ піки, що пов'язані із Co_3O_4 , дещо розширюються. Встановлено, що розмір кристалітів Co_3O_4 в чистому $\text{Co}_3\text{O}_4(100)\text{--CeO}_2(0)$ та в бінарних композиціях $\text{Co}_3\text{O}_4(95)\text{--CeO}_2(5)$, $\text{Co}_3\text{O}_4(80)\text{--CeO}_2(20)$, $\text{Co}_3\text{O}_4(60)\text{--CeO}_2(40)$ складає 30 нм, 23 нм, 16 нм та 12 нм, відповідно. Тобто, додавання CeO_2 сприяє зменшенню розмірів кристалітів Co_3O_4 .

Дослідження активної структури каталізаторів $\text{Fe}\text{--Ce}\text{--O}$, що наведені на рис. 3, б, показали, що для зразків $\text{Fe}\text{--Ce}\text{--O}$ за умови вмісту CeO_2 більше ~ 70 мас. % іони Fe проникають в

кристалічну решітку CeO_2 з утворенням твердого розчину з кубічною ґраткою. За вищої концентрації Fe_2O_3 в каталітичній композиції формується суміш кубічного твердого розчину $\text{Ce}\text{--Fe}\text{--O}_x$, та надлишок фіксується у вигляді окремої фази $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Згідно з даними РФА, при пропіканні системи $\text{Fe}_2\text{O}_3(70)\text{--CeO}_2(30)$ до 520°C нові фази не утворюються, присутні тільки дві фази: церіаніт CeO_2 та гематит Fe_2O_3 , за подальшого підвищення температури до 620°C та вище фіксувались ще фази Fe_3O_4 та невелика кількість ортоферриту церію CeFeO_3 (рис. 3, б) [14, 15]. Кількість фаз фериту зростає при подальшому зростанні температури пропікання до 900°C . Після випалу незалежно від складу каталізатора відбувається зростання розміру часток. Для одержаних порошків з різним вмістом CeO_2 від 0 до 100 мас. % після пропікання протягом 3,5 год за температури 950°C питома поверхня порошків $S_{\text{БЕТ}}$ змінювалась від 70 до 175 $\text{m}^2/\text{г}$, середній розмір кристалітів змінювався в межах 10–25 нм, тобто отримані цитратним золь-гель методом

синтезу зразки Fe–Ce–O є наноструктурованими. Таким чином, додавання CeO₂ до Fe₂O₃ підвищує питому поверхню отриманих порошків та гальмує процес спікання гематиту Fe₂O₃, оскільки в процесі рекристалізації Fe₂O₃ частинки CeO₂ частково локалізуються на поверхні часток Fe₂O₃, що перешкоджає подальшій агломерації часток за температури пропікання. На рентгенограмах бінарної системи фіксуються CeO₂, α-Fe₂O₃ та ортоферрит церію CeFeO₃, наявність якого ймовірно приводить до нададативної каталітичної активності бінарної композиції.

Були проведені дослідження ролі CeO₂ як промотора в каталізаторі Co₃O₄–Fe₂O₃ та структурні характеристики Co₃O₄–Fe₂O₃ методами РФА та ДТА. Результати РФА, що наведені на рис. 3,а, свідчать, що для зразків Fe₂O₃–Co₃O₄, що пропечені при 550°C протягом 6 год, спостерігаються піки нанорозмірної (10–30 нм за рівнянням Шеррера) фази CoFe₂O₄, що утворилась внаслідок твердофазної взаємодії α-Fe₂O₃ та Co₃O₄; фази α-Fe₂O₃ та фази Co₃O₄. Присутність 2% CeO₂ в при 550°C призводить до зникнення α-Fe₂O₃ та Co₃O₄ як окремих фаз, оскільки присутні тільки рефлекси фериту, що свідчить про те, що наявність навіть невеликої кількості CeO₂ стимулює утворення CoFe₂O₄ за високих температур пропікання. При зростанні вмісту CeO₂ до 10% зростає вміст фази фериту та з'являються рефлекси CeO₂. За температури пропікання 900°C результати РФА всіх зразків демонструють наявність гомогенної нанорозмірної фази фериту CoFe₂O₄, із збільшенням вмісту CeO₂ до 55% та вище наявні рефлекси фази флюориту CeO₂ [14,15].

Фрагменти термограм (TGA, DTA) тернарної системи Fe₂O₃–Co₃O₄–CeO₂ за різної кількості CeO₂ (2–10% CeO₂) наведено на рис. 4,в. Криві TGA для систем Fe₂O₃–Co₃O₄–CeO₂ складаються із ділянок втрати маси в діапазоні температур ~80–100°C (2,5–4,0 мас.% CeO₂), 110–160°C (1,5–2,0 мас.% CeO₂), 180–280°C (6,0–7,5 мас.% CeO₂), 550–600°C (6,5–14,0 мас.% CeO₂), 630–950°C (0,5–1,0 мас.% CeO₂). Криві DTA для систем Fe₂O₃–Co₃O₄–CeO₂ демонструють наявність досить слабких ендопіків в діапазоні температур 80–85°C та 100–130°C (видалення хемосорбованої та кристалізаційної води), 225–300°C, 385–400°C (розкладання прекурсорів з утворенням оксидів), 555–585°C, 675–695°C (взаємодія Fe₂O₃ та Co₃O₄ з утворенням фериту кобальту за реакцією Co₃O₄+3Fe₂O₃→3CoFe₂O₄+0,5O₂). Утворення CoFe₂O₄ підтвердилось результатами РФА, фрагменти якого наведені на рис. 3,г. Для

ендопіку, що відповідає утворенню CoFe₂O₄, температура знижується від 690°C (для системи Fe₂O₃–Co₃O₄) до 570°C (для системи Fe₂O₃–Co₃O₄–CeO₂) із зростанням вмісту CeO₂. Результати РФА зразків каталізаторів Fe₂O₃–Co₃O₄–CeO₂ з різним вмістом CeO₂, що пропікались за різних температур, наведені на рис. 3,г.

Випробування каталітичної активності розроблених композицій, які були виконані на дослідній установці, показали, що введення модифікуючої добавки CeO₂ до складу каталізатора приводить до підвищення його активності в реакції окиснення амоніаку, що обумовлено зростанням рухливості поверхневого Оксигену каталізатора. Найбільш значне зростання активності досягається при додаванні CeO₂ до каталізатору Fe₂O₃–Co₃O₄, що обумовлено більшою дисперсністю каталітичної композиції у відповідності з результатами РФА, ПЕМ та СЕМ. Сформовані на основі найбільш активних композицій структуровані каталізатори характеризуються високою активністю, термостійкістю, волого та зносостійкістю та стійкістю до каталітичних отрут, наприклад, сірки.

Дослідження фазового складу вихідного зразку каталізатору Fe–Co–Ce–O та випробуваного в умовах високотемпературного окиснення амоніаку показали, що фазовий склад змінився мало, в межах похибки. Тобто, система Fe–Co–Ce–O показала високий ступінь перетворення до NO та низький ступінь перетворення до побічного продукту N₂O, високу термічну стабільність, також вона характеризується малим часом регенерації. Тобто золь-гель метод синтезу в умовах, що контролюються, дозволяє розширити область гомогенності оксидних систем за рахунок формування твердих розчинів на основі оксидів, що демонструють значний потенціал для структурної модифікації, та, як наслідок, підвищену здатність до дефектоутворення, що приводить до підвищення каталітичної активності мультиоксидних композицій, порівняно із індивідуальними оксидами. Для процесу синтезу каталізатору безпосередньо із наноструктурованих порошків мультиоксидних каталізаторів розроблено технологічну схему виготовлення каталізатору, що включає введення добавок, що зміцнюють та модифікують каталізаторну шихту, випал в газовому середовищі, що сприяє формуванню розкиснених ділянок. Температурний режим пропікання каталізатора був обраний на основі термограм (TGA, DTA) зразків каталітичних систем. Витримування при температурах 400°C та 600°C сприяють поступо-

вому та більш повному видаленню структурної води та формуванню більш міцної структури каталізатора. Для зміцнення каталізатора також застосовували як зволожуючий агент 5–7 мас.% розчин HNO_3 , що дозволило знизити вміст води в каталізаторній масі до 18–20%.

За рівнем фізико-механічних властивостей (усадка, стійкість до термоударів, поруватість, водопоглинення, механічна міцність), селективності в реакції окиснення NH_3 , питомій активності, мінімізації утворення N_2O як побічного продукту запропоновані каталізатори перевершують відомі оксидні каталізатори [1–3]. Застосування каталізаторів, що виготовлені на основі порошків, отриманих золь-гель методом, дозволило знизити вірогідність проскакування NH_3 , зменшити утворення побічного продукту N_2O і підвищити вибухобезпечність процесу, що має важливе значення не тільки для технології, але і для екології. Ресурсні випробування показали високу термостабільність розроблених композицій; при роботі на дослідній установці, істотних змін хімічного та фазового складу не спостерігалось, каталізатори зберігали високий рівень активності і міцності (табл. 2).

Дослідження термічної стійкості, що характеризує збереження цілісності структури запропонованого каталізатора та механічної міцності в процесі запуску та зупинки реактора, здатність витримувати термічне напруження без руйнування, показали, що розроблені модифіковані каталізаторні блоки витримують 30 термоциклів (швидкого розігріву до 900°C і охолодження до 25°C) без розтріскування. Виготовлена методом екструзії дослідна партія каталізатора складу $\text{Co}_3\text{O}_4(62,5)\text{--Fe}_2\text{O}_3(30)\text{--CeO}_2(7,5)$ із наступними показниками після пропікання (4 год) при 860°C (980°C): водопоглинення – 9,98% (8,8%), відкриття поруватість – 41,3% (39,5%), позірні густина – 3,39 г/см³ (3,44 г/см³), проведені їх випробування в пілотних умовах, включаючи ресурсні. Результати дослідження процесу окиснення NH_3

до NO та N_2O в умовах високотемпературного каталізу на різних каталізаторах наведені в табл. 2.

Як видно з табл. 2, ступінь окиснення NH_3 до N_2O як побічного продукту менша на каталізаторі $\text{Co}\text{--Fe}\text{--Ce}\text{--O}$ (62,5–30–7,5) $\alpha_{\text{N}_2\text{O}} < 0,15\%$, що відповідає нормам викиду та складає 0,5–1 кг N_2O на 1 т HNO_3 . Додавання CeO_2 в склад каталізатора, що отриманий золь-гель методом синтезу, сприяє підвищенню термостійкості та гідротермальної стабільності каталізатора і, як наслідок, підвищенню α_{NO} та пригніченню реакції утворення N_2O за різних умов.

Висновки

Більшість досліджених систем характеризуються сталістю складу та морфології, а продемонстрована висока каталітична активність підтверджує можливість створення ефективних та конкурентоздатних каталізаторів окиснення NH_3 без використання металів платинової групи та підтверджує можливість розробленої методики керованого синтезу із заданими властивостями. Дослідження каталітичних властивостей приготуваних наноструктурованих каталізаторів дозволили встановити кількісну кореляцію між наноструктурою оксидних каталізаторів та їх реакційною здатністю, що підтвердило наявність розмірного ефекту в структурно-чутливій каталітичній реакції окиснення NH_3 до NO , тобто в зміні каталітичних властивостей (активності, селективності) в залежності від розміру кристалітів активного компонента, оскільки експериментально підтверджено зростання каталітичної активності наноструктурованих каталізаторів порівняно із більш масивними. Показано, що введення модифікуючої добавки CeO_2 в склад оксидного кобальт-залізного каталізатора приводить до підвищення його активності в реакції окиснення NH_3 , що у відповідності з результатами РФА, ПЕМ та СЕМ зумовлено більшою дисперсністю каталітичної композиції, формуванням та наступним самовпорядкуванням структурних дефектів різних типів внаслідок

Таблиця 2

Основні характеристики розроблених каталізаторів окиснення амоніаку до NO
($n=2,0$ м/с; $T=880\text{--}910^\circ\text{C}$; $C(\text{NH}_3)=9,5\%$)

Склад каталізатору, мас.%	$S_{\text{дпт.}}$, м ² /г*	Міцність, кг/см ²	Ступінь перетворення до NO , %	Ступінь перетворення до N_2O , %
$\text{Co}\text{--Fe}\text{--O}$ (70–30)	136/115,5	70/100	93,3–94,0/91,0–91,5	0,14/0,21
$\text{Co}\text{--Ce}\text{--O}$ (85–15)	130/125,4	80/100	96,5–96,0/95,0–95,5	0,11/0,16
$\text{Fe}\text{--Ce}\text{--O}$ (80–20)	135/128,3	80/100	93,0–93,5/92,0–92,5	0,21/0,28
$\text{Co}\text{--Fe}\text{--Ce}\text{--O}$ (62,5–30–7,5)	156,4/152,5	90/110	97,0–97,5/96,0–96,5	0,078/0,08

Примітка: * – до/після роботи (6 місяців).

відхилення від стехіометричного складу, збільшення рухливості поверхневого Оксигену каталізатора.

Отримані дані демонструють можливість використання розмірних ефектів для підвищення активності наноструктурованих каталізаторів в реакціях окиснення амоніаку до NO та N₂O. Використання золь-гель методу синтезу каталізаторів із контрольованими властивостями (заданий розмір кристалітів та однорідний розподіл за розмірами) дозволяє отримати більш активні та більш селективні каталізатори, тим самим, оптимізувати процес окиснення NH₃ у виробництві нітратної кислоти за рахунок зменшення завантаження благородних металів, зменшення кількості шкідливих викидів, зокрема потужного парникового газу N₂O, збільшення виходу цільового продукту та зниження енергозатрат. Розроблений спосіб золь-гель методу одержання композиційних каталізаторів для високотемпературного окиснення NH₃ до NO легко адаптується до промислової реалізації в умовах вітчизняного виробництва, оскільки відрізняється простотою апаратного оформлення, м'якими умовами процесів, відсутністю стадій фільтрації та промивання, що виключає велику кількість стічних вод, можливістю запровадити повний замкнутий цикл виробництва каталізатора, включаючи синтез вихідних речовин на вітчизняних підприємствах.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Утворення N₂O в технології нітратної кислоти* / О.М. Близнюк, А.С. Савенков, В.О. Яковичин та ін. // *Хімічна промисловість України*. – 2010. – № 3(98). – С.3-7.
2. *Зниження виходу нітроген(I) оксиду при високотемпературному окисненні аміаку* / О.М. Близнюк, А.С. Савенков, В.О. Яковичин та ін. // *Вісник НТУ «ХПІ»*. – 2010. – № 13. – С.8-12.
3. *Modeling of ammonia oxidation on a platinoid catalyst, taking into account the N₂O formation* / A.S. Savenkov, O.N. Bliznyuk, P.V. Kuznetsov, et al. // *Russ. J. Appl. Chem.* – 2015. – Vol.8. – No. 10. – P. 1570-1575.
4. *Polshettiwar V., Varma R.S. Green chemistry by nanocatalysis* // *Green Chem.* – 2010. – Vol.12 – P.743-754.
5. *Nanoparticles for catalysis* / Ed. by H. Garcia, S. Navalon. – Basel : MDPI AG, 2017. – 154 p.
6. *Polshettiwar V., Asefa T. Nanocatalysis: synthesis and applications*. – New Jersey: Wiley, 2013. – 753 p.
7. *Shi J. On the synergetic catalytic effect in heterogeneous nanocomposite catalysts* // *Chem. Rev.* – 2013. – Vol.113. – No. 3. – P.2139-2181.
8. *Bliznyuk O.N., Prezhdo V.V. Production of nitrogen (I) oxide by low-temperature oxidation of ammonium* // *Polish J. Appl. Chem.* – 2003. – Vol.47. – No. 2. – P.65-65.
9. *Близнюк О.М., Савенков А.С., Огурцов О.М. Дослідження кінетичних закономірностей низькотемпературного окиснення аміаку до N₂O на Mn–Ni–Bi–Li–O каталізаторі* // *Інтегровані технології та енергозбереження*. – 2011. – № 1. – С.18-22.
10. *Нітроген(I) оксид. Дослідження процесу одержання шляхом низькотемпературного окиснення аміаку* / Н.Ю. Масалітіна, А.С. Савенков, О.М. Близнюк та ін. // *Хімічна промисловість України*. – 2014. – № 5(124). – С.54-58.
11. *Ce_{1-x}Fe_xO_{2-δ} catalysts for catalytic methane combustion: role of oxygen vacancy and structural dependence* / Li D., Li K., Xu R., et al. // *Catal. Today*. – 2018. – Vol.318. – P.73-85.
12. *Lia H., Lia K., Wanga H. Soot combustion over Ce_{1-x}Fe_xO_{2-δ} and CeO₂/Fe₂O₃ catalysts: roles of solid solution and interfacial interactions in the mixed oxides* // *Appl. Surf. Sci.* – 2016. – Vol.390. – P.513-525.
14. *PCPDFWin, Ver 1.30, JCPDS ICDD*. – Swarthmore, PA, USA, 1997.
15. *ICSD-www database. Fachinformationszentrum (FIZ) Karlsruhe*. – Available at: <http://elib.locnet/icsd/>.

Надійшла до редакції 13.02.2019

SYNTHESIS OF A MULTIOXIDE CATALYST FOR THE OXIDATION OF AMMONIA TO NITROGEN(II) OXIDE

O.N. Bliznyuk ^{a,*}, N.Yu. Masalitina ^a, A.S. Savenkov ^a, A.N. Ogurtsov ^a, A.V. Suvorin ^b, A.A. Khlopytskyi ^c

^a National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Kharkiv, Ukraine

^b Volodymyr Dahl East Ukrainian National University, Severodonetsk, Ukraine

^c Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

* e-mail: onbliznyuk@ukr.net

The paper reports the results of the study and development of nanostructured multioxide catalysts with the use of structure-forming promoters for the oxidation of ammonia to NO by air oxygen with minimal formation of a by-product N₂O, a powerful greenhouse gas. To form the active nanostructure of catalysts with the predefining properties for the oxidation of NH₃ to NO, an environmentally safe citrate sol-gel synthesis method is used which allows purposeful controlling the nanoparticle size, the specific surface and porous structure of materials at different stages of synthesis. It was established that the introduction of CeO₂ into the catalyst stabilizes its structure, increases thermal stability, preventing the spilling and reduction of the specific surface. This allows optimizing the process of ammonia oxidation in the production of nitric acid by reducing the load of noble metals, decreasing the amount of harmful emissions, in particular the powerful greenhouse gas N₂O, increasing the output of the target product and lowering energy consumption.

Keywords: ammonia oxidation; greenhouse gas; nitrogen (I) oxide; nitrogen (II) oxide; multioxide catalyst; catalytic activity; selectivity.

REFERENCES

1. Bliznjuk O.M., Savenkov A.S., Jakovishin V.O., Masalitina N.Ju., Ogurtsov O.M. Utvorennia N_2O v tekhnologii nitratnoi kysloty [Formation of N_2O in the nitric acid technology]. *Khimichna Promislovist' Ukrainy*, 2010, no. 3(98), pp. 3-7. (in Ukrainian).
2. Bliznjuk O.M., Savenkov A.S., Jakovishin V.O., Masalitina N.Ju., Ogurtsov O.M. Znyzhennia vykhodu nitrogen(I) oksydu pry vysokotemperaturnomu okysnenni amiaku [Reduction of the nitrogen(I) oxide yield at high temperature ammonia oxidation]. *Visnyk NTU «KhPI»*, 2010, no. 13, pp. 8-12. (in Ukrainian).
3. Savenkov A.S., Bliznjuk O.N., Kuznetsov P.V., Vyatkin Yu.L., Masalitina N.Yu. Modeling of ammonia oxidation on a platinum catalyst, taking into account the N_2O formation. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2015, vol. 88, pp. 1570-1575.
4. Polshettiwar V., Varma R.S. Green chemistry by nanocatalysis. *Green Chemistry*, 2010, vol. 12, pp. 743-754.
5. Garcia H., Navalon S., *Nanoparticles for catalysis*. MDPI AG Publishers, Basel, 2017. 154 p.
6. Polshettiwar V., Asefa T., *Nanocatalysis: synthesis and applications*. Wiley, New Jersey, 2013. 736 p.
7. Shi J. On the synergetic catalytic effect in heterogeneous nanocomposite catalysts. *Chemical Reviews*, 2013, vol. 113, pp. 2139-2181.
8. Bliznyuk O.N., Prezhdo V.V. Production of nitrogen (I) oxide by low-temperature oxidation of ammonium. *Polish Journal of Applied Chemistry*, 2003, vol. 47, pp. 65-65.
9. Bliznjuk O.M., Savenkov A.S., Ogurtsov O.M. Doslidzhennia kinetychnykh zakonomirnostei nyz'kotemperaturnogo okysnennia amiaku do N_2O na Mn-Ni-Bi-Li-O katalizatori [Study n kinetics of low-temperature oxidation of ammonia on Mn-Ni-Bi-Li-O catalyst]. *Integrovani Tekhnologii ta Energozberezhennia*, 2011, no. 1, pp. 18-22. (in Ukrainian).
10. Masalitina N.Ju., Savenkov A.S., Bliznjuk O.M., Ogurtsov O.M. Nitrogen(I) oksyd. Doslidzhennia protsesu oderzhannia shlyakhom nyz'kotemperaturnogo okysnennia amiaku [Nitrogen (I) oxide: study on the fabrication by means of low-temperature oxidation of ammonia]. *Khimichna Promislovist' Ukrainy*, 2014, no. 5(124), pp. 54-58. (in Ukrainian).
11. Li D., Li K., Xu R., Wang H., Tian D., Wei Y., Zhu X., Zeng C., Zeng L. $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ catalysts for catalytic methane combustion: role of oxygen vacancy and structural dependence. *Catalysis Today*, 2018, vol. 318, pp. 73-85.
12. Li H., Li K., Wang H., Zhu X., Wei Y., Yan D., Cheng X., Zhai K. Soot combustion over $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ and CeO_2/Fe_2O_3 catalysts: roles of solid solution and interfacial interactions in the mixed oxides. *Applied Surface Science*, 2016, vol. 390, pp. 513-525.
14. *PCPDFWin, Ver 1.30, JCPDS ICDD*. Swarthmore, PA, USA, 1997.
15. *ICSD-www database*. Fachinformationszentrum (FIZ) Karlsruhe. Available at: <http://elib.locnet/icsd/>