

стосовувати в якості осаджувача розчин Na_2CO_3 з масовою часткою 18 %, температура ведення процесу 60 ± 2 °C та оптимальний час перемішування 40 хв.

Література

1. Скомороха В.Н. Производство двуокиси титана пигментной сульфатным способом / В.Н. Скомороха, В.Г. Зареченный, И.П.Воробьева, С.В. Вакал: под ред. В.Н. Скоморохи. – Сумы: АТЗТ «Арсенал – Пресс», 2002. – 204 с.
2. Коровин С.С. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология. В 3-х книгах. Книга 1: Учебник для вузов / С.С. Коровин, Г.В. Зимица, А.М. Резник и др.: под ред. С.С. Коровина – М.: МИСИС, 1996. – 376 с.
3. Лякишев Н.П. Ванадий в черной металлургии / Н.П. Лякишев, Н.П. Слотвинский-Сидак, Ю.Л. Плинер, С.И. Лаппо. – под. ред. Э.М. Щербины. – «Металлургия», 1983. – 192 с.
4. Книпович Ю.Н. Анализ минерального сырья: изд. второе / под. общ. ред. Ю.Н. Книпович, Ю.В. Морачевского. – Ленинград: Государственное научно – техническое издательство химической литературы, 1956. – 1055 с..

УДК 54.44.677.042.62

Н.Ю. Масалітіна; А.С. Савенков, докт. техн. наук. (НТУ "ХПІ")

МЕЗОПОРУВАТІ КАТАЛІТИЧНІ СИСТЕМИ ДЛЯ РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННЯ АМІАКУ ДО N_2O

Наноструктуровані каталітичні системи, що містять наночастки церію, купруму, мангану та вісмуту оксидів, були синтезовані золь-гель методом. Проведено комплексні дослідження фізико-хімічних властивостей наноструктурованих багатокомпонентних каталітичних композицій із високою питомою поверхнею та дисперсністю каталітично активного компонента. Каталітичні характеристики отриманих систем досліджені в реакції низькотемпературного окиснення NH_3 .

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

Nanostructured catalytic systems that contain nanoparticles of Ce, Cu, Mn and Bi oxides were synthesized by sol-gel method. Complex study of physicochemical properties of multicomponent nanostructured catalytic systems with high specific surface and high dispersion of catalytic active component were carried out. Catalytic characteristics of received systems were investigated in reaction of low-temperature ammonia oxidation.

Ключові слова: окиснення аміаку, каталітичні багатокомпонентні композиції, золь-гель метод, наноструктуровані оксиди, селективність.

Keywords: ammonia oxidation, catalytic multicomponent compositions,

sol-gel method, nanostructured oxides, selectivity.

Постановка і 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 і каталітичної активності, розрахованої на одиницю поверхні, а також селективності. Ці зміни, що отримали 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 в розумінні фізичних причин розмірних ефектів. Проте такі матеріали, що отримують традиційним методом високотемпературного твердофазного синтезу, відрізняються відносно малою питомою поверхнею [1–4]. Тому одним з актуальних завдань при створенні ефективних каталітичних систем на основі змішаних оксидів є розробка нових методів, що дозволяють суттєво збільшити їх питому поверхню. У зв'язку з цими обставинами науковий і практичний інтерес представляє синтез змішаних оксидних манган-вісмуткових систем, що модифіковані наноструктурованими церію та купрум оксидами, а також порівняльне дослідження фізико-хімічних і каталітичних властивостей в реакції низькотемпературного окиснення аміаку до N_2O .

Для створення каталізаторів нового покоління необхідно використовувати нові прийоми синтезів і модифікування. До таких актуальних високоефективних прийомів відносяться нанотехнологічні підходи отримання каталізаторів з високими питомою поверхнею і дисперсністю каталітично активних та модифікуючих компонентів. Мета роботи полягає в отриманні оксидних Mn-Vi каталізаторів нового покоління, модифікованих мезопоруватими церію та купрум оксидами, комплексного дослідження їх фізико-хімічних властивостей. Каталітичні характеристики отриманих систем досліджували в реакції низькотемпературного окиснення NH_3 .

Експеримент

Для реакції низькотемпературного окиснення аміаку оптимальною являється однорідна порувата структура каталізатора із діаметром пор від 1 нм до 10 нм. Тому найбільш ефективними є мезопоруваті каталізатори, в яких весь поровий простір використовується в процесі реакції. 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 мінералізаторів, введення низькомолекулярних лігандів у вихідний розчин можливо управляти швидкістю утворення золів та драглів і потім отримувати матеріали із заданими властивостями. Для стабілізації золів використовували низькомолекулярні сполуки, такі як N,N-діметилоксиламін $C_{10}H_{23}N$, тетраетіламоній гідроксид $C_8H_{21}NO$ і моноетаноламін C_2H_7NO (х.ч.). Як початкові реактиви для синтезу монокристалічних Церію та Купрум оксидів в роботі використовували: Церію (III) нітрат $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (х.ч.), Церію (III) ацетат $Ce(CH_3COO)_3 \cdot H_2O$ (х.ч.), Купрум (II) нітрат $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (х.ч.), етанол C_2H_5OH (х.ч.), метанол CH_3OH (х.ч.).

Для отримання багатокомпонентних Mn-Vi-Cu-Ce-O каталітичних композицій для низькотемпературного окиснення аміаку до закису азоту модифікували метод, запропонований в роботі [5]. Мідно-церієвих оксидні композиції отримували таким чином: початкову сіль розчиняли при перемішуванні

і одночасному нагріванні до 85 °С на магнітній мішалці, отримуючи 0,05 М водний розчин церію нітрату. Паралельно готували органічну фазу – суміш N,N-диметілоксиламіну і ацетілацетону у співвідношенні (1:1,2) та етанолу і води – (1:10). Потім розчини змішували, отримавши при цьому водно-органічну фазу, а потім при подальшому перемішуванні за температури 90 °С доводили стан суміші до утворення колоїду, і далі випарювали до загуснення суміші, і потім ставили прожарювати за температури 500 °С протягом 3-х годин. Аналогічний порядок дій проводили і з купруму нітратом. Встановлено, що підвищення швидкості перемішування і розбавлення розчину дозволяє отримати вищу дисперсність. Суміш колоїдних розчинів випарювали за температури 95 °С до того моменту, коли суміш загусла. Отриманий гель сушили при 95±5 °С протягом 12 годин і далі прожарили по ступінчастому графіку за температури 450 °С протягом 5 годин. Для дослідження готували зразки з мольними співвідношеннями Cu до Ce що дорівнює 0,1:3.

Шляхом зміни умов синтезу, а саме, зміною типу і кількості низькомолекулярних стабілізаторів, що додаються у розчин, встановлена можливість їх застосування в умовах золь-гель синтезу запропонованих мезопоруватих систем, а також встановлені закономірності формування і зростання частинок CeO₂ і CuO. Показано, що наявність ацетілацетонатної групи в розчині дозволяє отримувати мезопоруваті матеріали на основі церію діоксиду з вузьким розподілом пор по розмірах (у діапазоні від 2,8 нм до 4,4 нм).

Дослідження фазового складу проводили методом рентгенівської дифракції на дифрактометрі ДРОН-3 із монохроматизованим випромінюванням CuK_α. Розміри кристалітів визначали методом порошкової рентгенівської дифрактометрії (*XRD diffraction*) із використанням формули Шерера. Морфологію синтезованих каталізаторів досліджували методами просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ) на електронному мікроскопі та адсорбції-десорбції N₂. Питому поверхню визначали методом BET (методом Брунера-Еммета-Теллера (*Brunauer-Emmett-Teller*)), розподіл пор по розмірах – методом БДХ (ВЛН) – метод Баррета-Джойнера-Халенды (*Barret-Joyner-Halenda*). Були одержані каталізатори, характеристики яких представлені в таблиці.

Таблиця

Характеристика манган-вісмутових оксидних каталізаторів, що промотовані мезопоруватим композитом CuO-CeO₂

Співвідношення Cu:Ce в каталізаторі Mn-Bi-Cu-Ce-O	S _{ВЕТ} , м ² ·г ⁻¹	Загальний об'єм пор, см ³ ·г ⁻¹	Середній діаметр пор, нм	Розміри кристалітів, нм
0,5	119,9	0,21	4,3	5,1
0,6	121,8	0,20	3,8	5,4
0,7	119,6	0,19	2,9	5,8
0,8	120,8	0,21	2,8	6,3
0,9	121,3	0,20	4,4	6,1
1,0	121,6	0,21	3,4	5,7

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, що наведена в роботі [6]. Каталітичні характеристики зразків каталізатора визначали за різних температур і часу контакту, оцінюючи їх за ступенем перетворення аміаку і селективності по N₂O і NO. Реактор розміщався всередині безградієнтної елек-

тричної печі з обдуванням. Визначення N_2O із суміші проводилося на хроматографі "Цвет-100", з детектором по теплопровідності, вимірювання мікро кількостей N_2O було проведено на аналітичному газовому хроматографі «Цвет-500М» із детектором електронного захоплення, що оснащений програмою для обробки хроматографічних піків. Методика дозволяла досліджувати процес у широкому інтервалі змін технологічних параметрів і вивчати вплив на вихід N_2O тільки одного з параметрів: тиску, температури, часу перебігу процесу або лінійної швидкості суміші. Точність хроматографічного аналізу по N_2 , N_2O , O_2 : відносна похибка вимірювань $\pm 5\%$ відносних. Установка з проточно-циркуляційним реактором використовувалася для визначення кінетичних закономірностей перебігу реакції, для отримання однопараметричних залежностей швидкостей окиснення аміаку і утворення продуктів реакції від концентрації реагентів і продуктів реакції за різних температур. Вплив концентрації Оксигену вивчали за фіксованих концентрацій аміаку в реакторі, а вплив концентрації аміаку – за фіксованих концентрацій Оксигену в реакторі. Вплив води досліджувався за постійних концентрацій аміаку і Оксигену над катализатором.

Результати досліджень залежності ступеня окиснення NH_3 до N_2O від вмісту $CuO-CeO_2$ за температури 620 К, об'ємних часток NH_3 та O_2 – 6,5 % на манган-вісмутових оксидних катализаторах, що промотовані мезопоруватим композитом $CuO-CeO_2$ (Cu:Ce від 0,5 до 1) з високою питомою поверхнею і високою дисперсністю активного компонента, показали високу каталітичну активність.

Розроблений катализатор Mn-Bi-Cu-Ce-O, що показав найбільшу селективність, був вибраний для подальших досліджень залежності ступеня окиснення аміаку до N_2O від різних технологічних параметрів. Дослідження проводилися при різному співвідношенні аміаку і кисню; температурі процесу від 330 °C до 340 °C, часу контакту від 0,1 с до 1,6 с, об'ємної частки аміаку від 4 % до 7 %. Результати дослідження показали, що до температури 335 \pm 5 °C селективність по закису азоту зростає із зростанням температури, потім починає зменшуватися, оскільки починає зростати ступінь перетворення до NO. У діапазоні масової частки води від 5 % до 25 % ступінь перетворення до N_2O підвищується із зростанням концентрації води.

Висновки

В роботі запропоновано оригінальний спосіб керованого золь-гель синтезу наноструктурованих Mn-Bi-Cu-Ce-O катализаторів різного складу із використанням низькомолекулярних лігандів. Показано, що розроблений спосіб дозволяє отримати мезопоруватий по класифікації IUPAC церій-вмістний катализатор з вузьким розподілом пор по розмірах від 2 нм до 5 нм. Дослідження активності та селективності розроблених катализаторів показали, що для найбільш активного катализатора ступінь перетворення по аміаку складає від 99,4 % до 99,6 % за температури 335 \pm 5 °C, час контактування близько 1,2 с. Визначено умови, при яких на вибраному катализаторі Mn-Bi-Cu-Ce-O досягається максимальна селективність по цільовому продукту N_2O від (92,5 % до 93,5%) і мінімальна по NO (від 0,1 % до 0,2 %), при цьому необхідна наявність надлишку O_2 , а об'ємна частка води в газовій фазі повина бути близько 25 %.

Література

- 1 Catalysis / Ed. by J.J. Spivey, Y-F. Han. – The Royal Society of Chemistry, 2014. – 287 p.
- 2 Ross J.R.H.. Heterogeneous Catalysis Fundamentals and Applications / J.R.H. Ross.– Elsevier, 2012. – 223 p.

- 3 Slavinskaya E.M. Studies of the mechanism of ammonia oxidation into nitrous oxide over Mn-Bi-O/ α -Al₂O₃ catalyst / [E. M. Slavinskaya, S.A. Veniaminov, P. Notté, et al.] // Journal of Catalysis. – 2004. – V. 222, № 1. – P. 129–142.
- 4 Bliznjuk O.N. Production of nitrogen (I) oxide by low-temperature oxidation of ammonium / O.N. Bliznjuk, V.V. Prezhdo // Polish Journal of Applied Chemistry. – Poland, Wydawnictwo PZWL, 2003. – V. 47, № 2. – P. 65–72.
- 5 Загайнов И.В. Наноструктурированные церий-содержащие катализаторы низкотемпературного окисления CO / И.В. Загайнов, Е.А. Трусова, Е.Ю. Либерман // Успехи в химии и химической технологии. 2003. – Т. XXIV, № 9 (114). – С. 65–72.
- 6 Масалітіна Н.Ю. Нітроген (I) оксид. Дослідження процесу одержання шляхом низкотемпературного окиснення аміаку / Н.Ю. Масалітіна, А.С. Савенков, О.М. Близнюк, О.М. Огурцов // Хімічна промисловість України. – 2014. – №5(124). – С. 54–58.

УДК 661.566.097.3

Г.С. Привалова; А.Н. Бутенко, докт. техн. наук; А.Я. Лобойко, докт. техн. наук (НТУ «ХПИ»); В.А. Панасенко, докт. техн. наук (ГУ «НИОХИМ»)

СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗРАБОТКИ НЕПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА ДО ОКСИДА АЗОТА (II) В ПРОИЗВОДСТВЕ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

У статті представлені відомості щодо двоступеневих каталітичних систем і неплатинових каталізаторів. Наведено склади та особливості приготування різних контактів та розглянуті перспективи їх промислового використання. Підкреслена актуальність і необхідність пошуку та розробки нових складів каталітичних мас.

В статье представлены сведения о двухступенчатых каталитических системах и неплатиновых катализаторах. Приведены составы и особенности приготовления различных контактов и рассмотрены перспективы их промышленного использования. Подчеркнута актуальность и необходимость поиска и разработки новых составов каталитических масс.

In paper presents information on the two-stage catalytic systems and non-platinum catalysts. The compositions and features the preparation of various contacts are cited and the prospects for their industrial using are reveiwed. The urgency and the need to find and develop new formulations of catalytic mass are emphasized.

Ключевые слова: неплатиновый катализатор, окисление аммиака, оксид азота (II), платиноиды, двухступенчатый катализатор.

Keywords: nonplatinum catalyser, ammonia oxidation, nitrogen oxide (II), platinoids, two-stage catalyser.

На современном этапе развития химической промышленности единственным способом получения азотной кислоты является каталитическое окисление аммиака кислородом воздуха до оксида азота (II) с последующим его доокислением до оксида азота (IV) и поглощением полученных оксидов водой. Окисление аммиака до оксида азота (II) принадлежит к числу наиболее