

УДК 661.566

О.М. БЛИЗНЮК, А.С. САВЕНКОВ, О.М. ОГУРЦОВ

## ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРИ Co–Zr–Cr–Li–O КАТАЛІЗАТОРУ І ЙОГО КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ В РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННЯ АМІАКУ ДО НІТРОГЕН(II) ОКСИДУ

Національний технічний університет «ХПІ», м. Харків

Розроблено термостійкий та високоселективний по NO при високих температурах багатокомпонентний Zr–Co–Cr–Li–O каталізатор окиснення аміаку із мінімальним утворенням N<sub>2</sub>O як побічного продукту. Визначено умови перебігу реакції, при яких максимальна активність та селективність по цільовому продукту NO. Досліджено процес формування структури зразків цирконій-кобальтового оксидного каталізатору при 450–850°C. Встановлено, що цирконій оксид стабілізує структуру, підвищує термостійкість, перешкоджаючи спіканню і зменшенню питомої поверхні.

У наші дні єдиним промисловим способом одержання нітратної кислоти є каталітичне окиснення аміаку киснем повітря з наступним поглинанням отриманих нітроген оксидів водою. Стадія каталітичної конверсії NH<sub>3</sub> значною мірою визначає показники всього виробництва HNO<sub>3</sub>, від умов і якості її проведення залежать видаткові коефіцієнти по NH<sub>3</sub>, вкладення й втрати металів платинової групи (МПП) і енергетичні можливості технологічних схем [1].

Азотно-кислотні установки в світі викидають близько 400 тис. т N<sub>2</sub>O за рік (по деструктивному впливу на озоновий шар атмосфери 1 т нітроген (I) оксиду N<sub>2</sub>O еквівалентна 310 т CO<sub>2</sub>). Агрегати по виробництву HNO<sub>3</sub> в країнах СНД, які працюють при підвищеному тиску на стадії окиснення аміаку із застосуванням сіток з МПП як каталізатору, викидають від 2,8 до 3,8 кг N<sub>2</sub>O/т 100% HNO<sub>3</sub> (±10%) залежно від ступеня конверсії аміаку. Згідно прийнятим міжнародним угодам для виробництва нітратної кислоти викиди N<sub>2</sub>O до 2013 року повинні бути не більше 1,85 кг N<sub>2</sub>O/т 100% HNO<sub>3</sub>. Це зумовлює необхідність дослідження і розробки можливих шляхів скорочення утворення N<sub>2</sub>O по всій технологічній лінії виробництва HNO<sub>3</sub>, в тому числі, і безпосередньо у контактному апараті окиснення аміаку [2,3].

В агрегатах УКЛ-7, що працюють у теперішній час в Україні і країнах СНД, на стадії окиснення аміаку в якості каталізатора застосовуються метали платинової групи. Проблема часткової і повної заміни платинового каталізатора на неплатиновий каталізатор (НК) при високотемпе-

ратурному окисненні аміаку у виробництві HNO<sub>3</sub>, як і раніше, стоїть гостро в Україні через дефіцит і безперервне зростання цін на метали платинової групи.

Якість каталізатора оцінюється максимальною продуктивністю одиниці об'єму каталізатора, селективністю, стабільністю активності, механічною міцністю, термічною стійкістю, стійкістю до отрут. Запропоновано і пройшла промислову перевірку велика кількість різних неплатинових каталізаторів, але проблема повної або хоч би часткової заміни металів платинової групи із-за низької термостійкості НК при 900–920°C залишається невирішеною, оскільки каталізатори в процесі роботи зазнають ряд фізико-хімічних перетворень і не можуть працювати тривалий час в промислових умовах з високою селективністю по цільовому продукту NO з мінімальним утворенням потужного парникового газу – закису азоту N<sub>2</sub>O – як побічного продукту.

Це викликає необхідність проведення подальших досліджень три- і чотирикомпонентних систем, що містять активні і термостійкі оксиди. Оксиди Fe, Co і Cr, що проявляють найвищу активність, як самостійні контакти застосовуватися не можуть, оскільки проявляють селективність, недостатню для промислового використання, а також мають незадовільні технологічні властивості (невисоку термостійкість, нестабільність в роботі, схильність до сублімації та фізико-хімічних перетворень в умовах високотемпературного окиснення аміаку і так далі). Кобальт оксид цікавий тим, що при достатньо високій активності по NO про-

дукує набагато меншу кількість  $N_2O$ , ніж інші катализатори, але, з іншого боку, він швидко отруєється сполуками сірки, при роботі під тиском проявляє нижчий ступінь конверсії до  $NO$  (88–92%) в порівнянні з  $Pt-Rh$  (94–95%), оптимальна температура його роботи на 70–80°C нижче, що може спричинити труднощі в тепловому балансі для установок, що реконструюються.

Перспективним є використання як добавки до оксидів, найбільш активних в реакції високотемпературного окиснення аміаку, термостійкого  $ZrO_2$ , який останнім часом став в Україні менш дорогим і дефіцитним. На підставі теоретичних передумов та проведених експериментальних досліджень нами запропоновано багатокомпонентну цирконійвмісну каталітичну систему в якості катализатора високотемпературного окиснення аміаку на основі кобальт оксиду. Цирконій оксид в катализаторі підвищує кислотостійкість і стабільність у роботі в гідротермальних умовах протягом тривалого часу. Дослідження каталітичної активності бінарної системи  $ZrO_2-Co_3O_4$  у реакції окиснення аміаку до  $NO$  в залежності від складу при оптимальному часі контактування та різних температурах показали, що введення тугоплавкої сполуки  $ZrO_2$  приводить до значного підвищення термостабільності катализатора із збереженням високої активності і селективності в широкій області температур. Встановлено, що фазовий склад та каталітична активність бінарних цирконійвмісних композицій залежать від способу приготування. Підсумкові властивості катализаторів визначаються особливостями структури активного компонента і добавок та їх взаємним впливом. Дифузійна рухливість іонів кисню в оксидах в значній мірі залежить від дисперсності цих оксидів і дефектності їх структури [4,5].

Досліджено процес формування структури зразків цирконій-кобальтового оксидного катализатора, прожарених при температурі 450–850°C. По даним рентгенофазового аналізу (РФА) цирконій оксид  $ZrO_2$ , прожарений при 320°C, – аморфний, частки мають малий розмір  $\leq 15$ Е, при підвищенні температури формується кубічна фаза  $ZrO_2$ , а потім тетрагональна ( $t-ZrO_2$ ), ступінь тетрагональності  $c/\sqrt{2a}$  зростає із підвищенням температури прожарювання, кількість моноклінної фази ( $m-ZrO_2$ ), що утворюється при температурах  $> 620^\circ C$ , не перебільшує 6%. Кубічна та тетрагональна фази  $ZrO_2$  характеризуються високою питомою поверхнею і підвищеною іонною провідністю. Структура  $ZrO_2$ , прожареного при 450°C ( $a=3,631$ Е,  $c=5,128$ Е,  $c/\sqrt{2a}=0,989$ ), дефектна і характеризується тетрагональним викривленням підґратки кисню. При подальшому зростанні температури прожарювання тетрагональна фаза теж дефектна (при 650°C  $a=3,614$  Е,  $c=5,159$  Е,

$c/\sqrt{2a}=1,015$ ,  $m-ZrO_2 < 3,5\%$ , при 850°C  $a=3,604$ Е,  $c=5,163$ Е,  $c/\sqrt{2a}=1,014$ ,  $m-ZrO_2 < 6\%$ ): відрізняється від фази  $t-ZrO_2$ , стабільної при  $T > 1000^\circ C$ , параметрами комірки, ступенем тетрагональності і наявністю вакансій (внаслідок присутності катіонів кобальту). Розмір  $t-ZrO_2$  збільшується від 100 до 250 Е при зростанні температури від 450 до 850°C. В процесі прожарювання змінюється структура зразків цирконій-кобальтового оксидного катализатора. Співвідношення розмірів часток, одержаних із адсорбційних та рентгенографічних даних, свідчать про сильно розвинену поверхню зразків та формування великої кількості пор в зразку, прожареному при 450°C; при зростанні температури прожарювання формується значна кількість меж поділу, внаслідок агломерації часток  $t-ZrO_2$  з дефектною структурою. Така специфічна будова забезпечує високу каталітичну активність в реакції окиснення аміаку та термостабільність в широкому діапазоні температур. Фізико-хімічні дослідження природи взаємодії між компонентами показали, що в досліджених системах при окисненні  $NH_3$  до  $NO$  утворюються тверді розчини при характерних для кожної системи температурах.

Для підвищення селективності катализатора по  $NO$  при мінімальній селективності по  $N_2O$ , термостабільності, стійкості до катализаторних отрут запропоновано та досліджено в широкому інтервалі зміни параметрів групу три- і чотирикомпонентних катализаторів, що містять: термостабілізуючу та структуроутворюючу добавку  $ZrO_2$ ; кобальт оксид  $Co_3O_4$ , як активний компонент; промотори та структуроутворюючі добавки  $Cr_2O_3$  і  $Li_2O$ . Дослідження катализатора  $Zr-Co-Cr-Li-O$  показали наявність обмеженого твердого розчину, в якому присутні  $ZrO_2[Co_3O_4]$ ,  $Co_3O_4[Cr_2O_3]$ ,  $ZrO_2[Cr_2O_3]$ , кристали метакроміту літію  $LiCrO_2$  та кобальт-хромової шпінелі  $CoCr_2O_4$ , що активують катализатор та підвищують стабільність в гідротермальних умовах перебігу реакції. Результати диференціально-термічного аналізу (ДТА) та рентгенофазового аналізу (РФА) показали, що при термічному обробленні суміші  $ZrO_2$  та  $Cr_2O_3$  зі змістом 10–15 мас. %  $ZrO_2$  при  $T=950^\circ C$  відбувається перетворення контактної маси з утворенням твердого розчину хром оксиду в цирконій оксиді, за рахунок проникнення іонів  $Cr^{3+}$  в кристалічну решітку термостійкого  $ZrO_2$ . Картина поверхні  $Co-Zr-Cr-Li-O$  катализатора, що одержана методом електронної мікроскопії, показала, що катализаторний конгломерат достатньо рівномірно пухкий, без щільно спечених ділянок. Тугоплавкі оксиди здатні стабілізувати катализатор і підвищувати його селективність в реакції окиснення аміаку до  $NO$ , завдяки модифікуванню пористої структури та збільшенню енергетичної неодно-

рідності каталітичної маси. Додавання структуроутворюючих оксидів приводить до збільшення концентрації активних центрів на поверхні внаслідок диспергування частинок каталізатору, росту термічної стабільності активного кисню; внаслідок високого ступеня дефектності зростає кількість активного кисню та його рухливість.

Каталітичну багатокомпонентну систему, складу, що показав найвищу активність і селективність, було досліджено при різних технологічних параметрах. Результати дослідження залежність ступеня перетворення аміаку до  $\text{NO}$  ( $\alpha_{\text{NO}}$ ) та  $\text{N}_2\text{O}$  ( $\alpha_{\text{N}_2\text{O}}$ ) на  $\text{Co-Zr-Cr-Li-O}$  каталізаторі від часу контакту та температури, що наведені на рис. 1, а, б, показали, що застосування термостійкого і кислотостійкого оксиду цирконію та промотуючих добавок дозволило отримати активний, термостійкий каталізатор, з високою селективністю по цільовому продукту  $\text{NO}$  в області підвищених температур (у порівнянні з чистим кобальт оксидом) і низькою селективністю по побічному продукту  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\alpha_{\text{N}_2\text{O}} \leq 0,10-0,15\%$ . Оскільки кожний додатковий моль  $\text{NH}_3$ , що перетворений в  $\text{NO}$ , зменшує можливість утворення  $\text{N}_2\text{O}$ , то заходи, які збільшують селективність каталізатора по цільовому продукту  $\text{NO}$ , сприяють зменшенню утворення  $\text{N}_2\text{O}$  як побічного продукту.

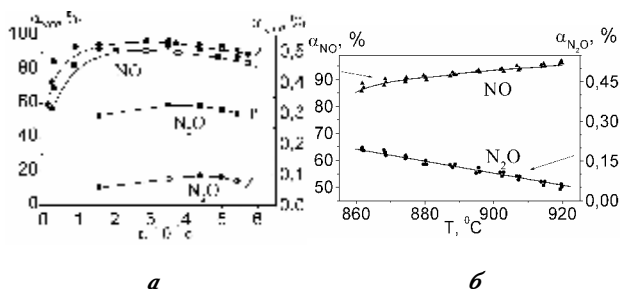


Рис. 1. Залежність ступеня перетворення аміаку до  $\text{NO}$  ( $\alpha_{\text{NO}}$ ) та  $\text{N}_2\text{O}$  ( $\alpha_{\text{N}_2\text{O}}$ ): а – від часу контакту: 1, 1 – на промисловому оксидному залізо-алюмінієвому каталізаторі; 2, 2 – на розробленому  $\text{Co-Zr-Cr-Li-O}$  каталізаторі; б – від температури на  $\text{Co-Zr-Cr-Li-O}$  каталізаторі

Результати дослідження залежності  $\alpha_{\text{NO}}$  на запропонованому каталізаторі від лінійної швидкості наведені на рис. 2, а. Зростання лінійної швидкості газового потоку призводить до збільшення  $\alpha_{\text{NO}}$ , що підтверджує зовнішньодифузійний характер перебігу процесу. Із збільшенням швидкості газового потоку поліпшується дифузія компонентів з ядра потоку до поверхні каталізатора, підвищується коефіцієнт масообміну і, відповідно, значення  $\alpha_{\text{NO}}$ . Накопичення  $\text{NO}$  на поверхні каталізатора при малих лінійних швидкостях збільшує швидкість його розкладання і сприяє перебігу по-

бічних реакцій, в тому числі і утворення  $\text{N}_2\text{O}$ . При оптимальних лінійних швидкостях досягається максимальний вихід  $\alpha_{\text{NO}} = 95,0-96,5\%$ . Збільшення лінійної швидкості вище оптимальної супроводжується зсувом «гарячої зони» по шару каталізатора та охолодженням верхнього шару, що призводить до «погасання» каталізатора при критичних швидкостях. Ефект «погасання» обумовлений порушенням теплового балансу за рахунок зростання відведення тепла з ростом швидкості газового потоку. Значення оптимальних лінійних швидкостей газового потоку лежать в достатньо вузькому інтервалі.

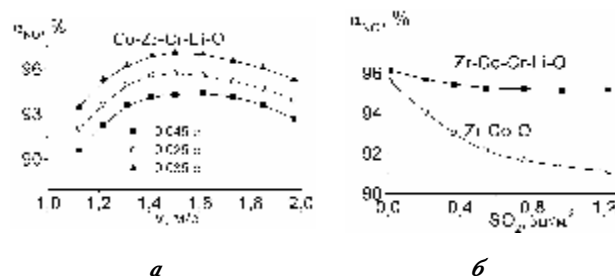


Рис. 2. Залежність ступеня перетворення аміаку до  $\text{NO}$  ( $\alpha_{\text{NO}}$ ): а – від лінійної швидкості,  $T=1123\text{ K}$ ; б – від вмісту каталізаторної отрути в аміачно-повітряній суміші

Результати дослідження, що наведені на рис. 2, б, показали, що розроблена каталітична композиція  $\text{Co-Zr-Cr-Li-O}$  значно менше піддається впливу каталітичної отрути  $\text{SO}_2$ , ніж каталізатор  $\text{Co-Zr-O}$ .

Таким чином, здійснені дослідження показали, що на  $\text{Co-Zr-Cr-Li-O}$  каталітичній композиції, порівняно з другими каталізаторами високотемпературного окиснення аміаку, утворюється набагато менша кількість  $\text{N}_2\text{O}$  через розкладання  $\text{N}_2\text{O}$  до  $\text{N}_2$  та адсорбованого кисню, що запобігає подальшій адсорбції  $\text{N}_2\text{O}$ . У присутності  $\text{NH}_3$  атоми адсорбованого кисню не перешкоджають подальшій дисоціації  $\text{N}_2\text{O}$ . Тому для зменшення виходу  $\text{N}_2\text{O}$  та розширення температурного інтервалу роботи необхідно оксидний цирконій-кобальтовий каталізатор використовувати у верхніх шарах каталітичної системи, де високий вміст  $\text{NH}_3$  у реакційному газі. Встановлено вплив реакційного середовища на формування активної каталітичної структури і на динаміку зміни структури і фазового складу каталізаторної композиції. Встановлено, що  $\text{ZrO}_2$  стабілізує структуру, перешкоджаючи спіканню і зменшенню питомої поверхні, підвищує термостійкість і селективність каталізатору в області високих температур. Дослідження в широкому діапазоні технологічних параметрів дозволили встановити оптимальні умови, при яких вихід  $\text{NO}$  як цільового продукту на каталізаторі  $\text{Co-Zr-Cr-Li-O}$  складає  $96,0-97,0\%$  при температурі  $880-900^\circ\text{C}$ .

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Технологія зв'язаного азоту /Товажнянський Л.Л., Лобойко А.Я., Гринь Г.І. та ін. Ред. А.Я. Лобойко. – Харків: НТУ „ХПІ”, 2007. – 536 с.
2. Formation and control of  $N_2O$  in nitric acid production: Where do we stand today? / J. Piñez-Ramirez, F. Kapteijn, K. Schuffel, J.A. Moulijn // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2003. – Vol.44. – № 2. – P.117-151.
3. Утворення  $N_2O$  в технології нітратної кислоти / Близнюк О.М., Савенков А.С., Яковишин В.О. та ін. // *Хім. пром. України*. – 2010. – № 3. Вып.98. – С.3-7.
4. Патент 87611 Україна, МПК<sup>9</sup> C 01 B 21/26, B 01 J 23/84, B 01 J 23/46. Каталізатор для другого ступеня окиснення аміаку / Близнюк О.М., Савенков А.С., Ратушина Л.М. та ін. – № а 2008 00210; Заявл. 4.01.2008; Опубл. 10.07.2009. Бюл. № 13. – 5 с.
5. Близнюк О.М., Савенков А.С. Окиснення аміаку. Дослідження каталізаторів на основі оксидів  $ZrO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Bi_2O_3$  // *Хім. пром. України*. – 2007. – № 4. – С.9-13.
6. Близнюк О.М., Савенков А.С. Високотемпературне окиснення аміаку. Технологія оксидних каталізаторів // *Хім. пром. України*. – 2008. – № 6. – С.30-34.

Надійшла до редакції 19.11.2010