

О.М. Близнюк – докт. техн. наук, професор Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» (НТУ «ХПІ»)

М.Ф. Клещев – докт. техн. наук, професор НТУ «ХПІ»

О.М. Огурцов – докт. ф.-мат. наук, професор НТУ «ХПІ»

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ НАНОСТРУКТУРОВАНИХ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ ОКСИДНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ СЕЛЕКТИВНОГО ВІДНОВЛЕННЯ N₂O АМОНІАКОМ

Предложена новая методика синтеза наноструктурированного многокомпонентного оксидного катализатора восстановления оксидов азота в выхлопных газах азотно-кислотных производств, определены физико-химические свойства разработанного катализатора, показавшего высокую степень очистки от N₂O, на уровне 95,0–95,5%. Установлена связь между составом, структурой, морфологией поверхности и функциональными характеристиками разработанного катализатора.

Запропоновано нову методику синтезу наноструктурованого багатоконпонентного оксидного катализатору Fe-Co-Cr-Mg-O відновлення оксидів азоту у викидних газах азотно-кислотних виробництв, визначено фізико-хімічні властивості розробленого катализатору, що показав високий ступінь очищення від N₂O, на рівні 95,0–95,5%. Встановлений зв'язок між складом, структурою, морфологією поверхні і функціональними характеристиками розробленого катализатора.

Постановка й актуальність задачі

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 особливу актуальність (потенціал глобального потепління – GWP(N₂O) = 310, тобто по парниковому ефекту 1 т N₂O дорівнює 310 т CO₂).

Потужні азотнокислотні установки у всьому світі – це головне джерело закису азоту в хімічній промисловості (близько 400 тис. т N₂O /рік). Нітроген (I) оксид утворюється у виробництві HNO₃ як побічний продукт при окисненні

амоніаку, як на платиноїдних, так і на оксидних каталізаторах, а також в реакторі селективної очистки. Це визначає необхідність дослідження та розробки можливих путей скорочення утворення N_2O по всій технологічній лінії виробництва HNO_3 від контактного апарата і до викидів в атмосферу [1–3].

Компонентами шкідливих викидів у виробництві нітратної кислоти, що має технологічну схему без рециклу, є нітроген (II, IV) оксиди, сумарну концентрацію яких позначають NO_x , і закис азоту. Економічна ефективність очищення викидних газів від NO_x селективним відновленням визначається кількістю газу-відновнику, а також вартістю каталізатору. У сучасних агрегатах УКЛ-7 для очищення від нітроген (II, IV) оксидів аміаком застосовуються алюмо-ванадієві каталізатори АОК-78-55М, АВК-10М. Після реактора в очищених газах вміст NO_x не може перевищувати 0,005 об. %, а аміаку – 0,015 об. %. Згідно із промисловими даними вміст N_2O у неочищеному та в очищеному газі після реактора низькотемпературного каталітичного очищення майже однаковий, іноді навіть вищий, ніж до очищення. Лабораторні дослідження показали, що при різних температурах і кількостях аміаку, що подається на відновлення, ванадійвмісні промислові каталізатори АОК-48-55, АВК-10, АПК-2 можуть як відновлювати, так і продукувати нітроген (I, II, IV) оксиди. Встановлено, що кількість N_2O , що утворюється, зростає зі збільшенням вмісту ванадію в каталізаторі. З огляду на те, що на жодному промисловому низькотемпературному каталізаторі, що застосовується у реакторі каталітичного очищення, розкладання N_2O не відбувається, проведено дослідження з розробки ефективного каталізатору відновлення N_2O у викидних газах при збереженні норм по аміаку та NO_x .

Інтенсифікація досліджень по розробці нових каталізаторів та розширення їх ефективності передбачає передусім розвиток одного із перспективних у цьому відношенні напрямів – нанотехнології. Застосування методів нанотехнології дозволяє збільшувати питому поверхню каталізаторів, контролювати розмір та форму частинок каталізатору.

Каталізатори на основі перехідних металів економічно вигідні та є найбільш селективними. Дослідження каталізаторів на основі Co_3O_4 в

індивідуальному вигляді та в композиціях на його основі в різних каталітичних процесах показали, що вони зберігають працездатність в широкому інтервалі температур, виявляють високу селективність, присутність води та сполук, що містять сірку, мало впливають на селективність та активність цих каталізаторів.

Враховуючи, що каталітична активність та селективність індивідуальних оксидів може бути змінена в значній мірі додаванням до них других оксидів металів, що утворюють тверді розчини або нові хімічні сполуки, були досліджені суміші найбільш активних та селективних оксидів металів, що були отримані в різних співвідношеннях. Каталітична активність каталізаторів на основі суміші оксидів в переважній більшості випадків вища за каталізаторів на основі індивідуальних оксидів.

Дослідження процесу низькотемпературного селективного відновлення N_2O у викидних газах амоніаком на дев'яти оксидних каталізаторах показали, що самими активними виявляються оксиди Fe, Co, Cr, Mg [4,5].

Інтерес до даних оксидів обумовлений можливістю утворення твердих розчинів, які характеризуються більш високою рухливістю оксигену кристалічної ґратки та високою кисневою ємкістю, підвищеною механічною міцністю та термічною стійкістю. Фазовий склад, рухливість іонів оксигену залежать від дисперсності оксидів та дефектності їх структури, що в свою чергу визначається умовами синтезу. Особливий інтерес представляють методи, які дозволяють синтезувати змішані оксиди з розміром частинок менше 5–10 нм. При таких малих розмірах починають проявлятися, так звані розмірні ефекти, які приводять до зміни фізико-хімічних властивостей каталітичної композиції, оскільки зростає доля поверхневих атомів та зростає роль поверхневої енергії наночастинок.

На теперішній час розроблена велика кількість методів отримання нанодисперсних змішаних оксидів (термічне розкладання солей, співосадження, гідротермальний синтез, синтез в мікроемульсіях, піроліз). Проте більшість з них не дозволяє отримати частинки потрібного розміру та фазового складу, а також включає використання дорогоцінних реактивів та/або

обладнання, що перешкоджає їх практичному використанню.

Перспективним методом отримання каталітичних композицій є золь-гель метод. Один із найбільш відтворюваних золь-гель методів базується на використанні агрегативно стійких золів, які містять наночастинки. Можливість зміни умов синтезу, нанесення та наступної термообробки дозволяє отримати матеріали із заданими властивостями (потрібного складу та поруватості структури). Всі оксиди одержували золь-гель методом аналогічно з певними модифікаціями методів.

Дослідження фазового складу осадів, які отримані при осадженні кобальту водним розчином амоніаку із різних середовищ показали, що при осадженні кобальту із нітратних середовищ водним розчином амоніаку утворюється лише одна малорозчинна сполука – $\text{Co}(\text{OH})_2$, в той час як при осадженні із хлоридних розчинів осад має більш складний склад $9\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot \text{CoCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, а у випадку осадження із сульфатних розчинів утворюється складна сіль $3\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot \text{CoSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [6]. В табл. 1 приведені склади твердих фаз, які отримані при осадженні кобальту із різних середовищ.

Таблиця 1

Склад продуктів при осадженні кобальту аміачним розчином із різних середовищ [6].

Система	Мольне співвідношення $[\text{Co}^{2+}]:[\text{OH}^-]$ в осаді	Склад солі
$\text{CoSO}_4\text{-NH}_4\text{OH-H}_2\text{O}$	1:1,5	$3\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot \text{CoSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{-NH}_4\text{OH-H}_2\text{O}$	1:2,0	$\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
$\text{CoCl}_2\text{-NH}_4\text{OH-H}_2\text{O}$	1:1,8	$9\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot \text{CoCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Таким чином, із наявних даних можна зробити висновок, що найбільш доцільним є осадження із розчину нітрату кобальту (II), оскільки малорозчинний продукт реакції має найбільш простий склад – гідроксид кобальту (II), а вміст кобальту, що не прореагував, в маточному розчині мінімальний, тобто процес осадження перебігає із найбільшою повнотою порівняно із осадженням із розчинів других солей кобальту (II) при інших рівних умовах [6].

Початковою стадією отримання золів є формування частинок нової фази. Структура та властивості отриманих осадів залежать від ряду факторів: умов проведення гідролізу, концентрації реагуючих речовин, швидкості змішування та перемішування, температури, порядку додавання розчинів реагентів. Як прекурсор для отримання гідрозолів кисневих сполук кобальту був обраний кобальт (II) нітрат. Аналіз літературних даних показав, що осадження із розчинів кобальт (II) нітрату перебігає з найбільшою повнотою порівняно із розчинами кобальт хлориду та сульфату. Золи кисневих сполук кобальту отримували по двом методикам, як осаджувач був обраний розчин оксалату кобальту та водний розчин амоніаку.

Для приготування оксиду Co_3O_4 використовували кобальт (II) нітрат (0,02 М) та амоній оксалат (0,02 М), із додаванням поліетиленгліколю (ПЕГ) (50 г/л) як диспергуючого та стабілізуючого агенту. Амоній оксалат додавали до кобальт (II) нітрату (0,02 М) та при безперервному перемішуванні утворювався пурпуровий осад, який промивали дистильованою водою, потім етанолом, переводили в золь, висушували до одержання ксерогелю та пропікали отриманий ксерогель до температури 400°C протягом 2 годин до утворення оксиду Co_3O_4 чорного кольору.

Проведений комплексний термічний аналіз (ТА), тобто дослідження фізичних або хімічних властивостей матеріалів в залежності від температури, дозволив визначити активність каталізатора до і після роботи, наявність або відсутність фазових перетворень, швидкість та рівномірність процесів, зміни кристалічної модифікації. Для дослідження зразків каталізаторів нами застосовувався термогравіметричний (ТГА) та диференціальний термічний аналіз (ДТА). Для комплексного термічного аналізу застосовували дериватограф системи Ф. Паулік, І. Паулік, Л. Ердей марки OD-108 фірми MOM, який дозволяє разом з термічними кривими реєструвати як криву втрати ваги, так і криву втрати ваги в залежності від часу. Застосування комбінації методів ДТА та ТГА більш ефективно, оскільки дозволило на кривих ДТА виділити теплові ефекти, які відповідають процесам, що відбуваються із зміною ваги, та ефекти, які перебігають без зміни ваги.

Розкладання прекурсору кобальт оксалату та утворення продукту було досліджено термогравіметричним диференціальним термічним аналізом ДСК та ТГ, який проводився від температури 20 до 400°C в атмосфері азоту при швидкості нагрівання 4°C/хв. Деріватограма наведена на рис. 1(а). Деріватограма термічного аналізу прекурсору кобальт оксалату (крива ДТА) в атмосфері повітря приведена на рис. 1(б). Ендотермічний пік (181,0°C) відповідає втраті маси приблизно 18% в інтервалі температур 149,0–194,0°C на кривій ТГ, завдяки втраті хімічно зв'язаної води $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Розкладання за реакцією $3\text{CoC}_2\text{O}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{Co}_3\text{O}_4 + 6\text{CO}_2$ відповідає на деріватограмі екзотермічному піку на ДТА за температури 282,0°C

Визначення параметрів кристалічної ґратки проводилось на основі порошкових дифрактограм для кристалів різних сингоній методом найменших квадратів із застосуванням програми розрахунку міжатомних відстаней та теоретичних рентгенограм для відомих кристалічних структур. Ідентифікація фаз, які входять в склад досліджуваних об'єктів, проводили у відповідності з даними картотеки JCPDC. Уточнення моделей кристалічної структури (координат атомів, заселеності позицій, ізоморфних заміщень, теплових параметрів) проводилось за інтегральною інтенсивністю дифракційних піків та методом Ритвельду.

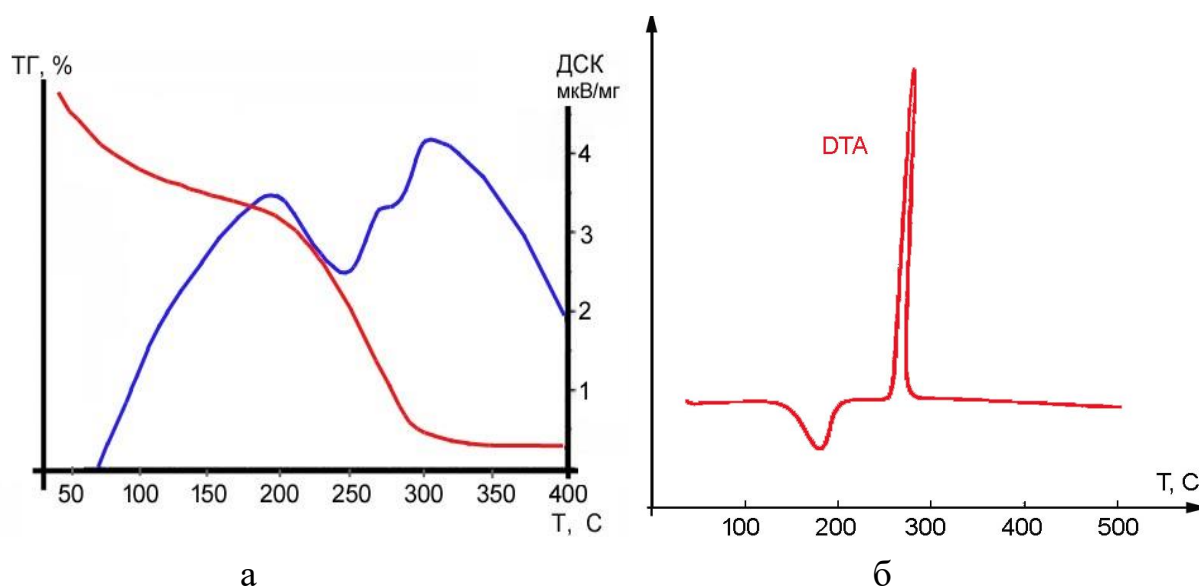
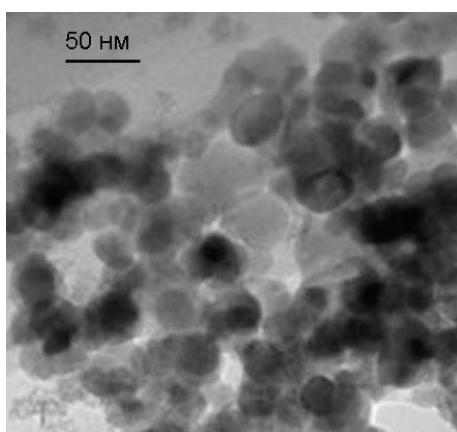
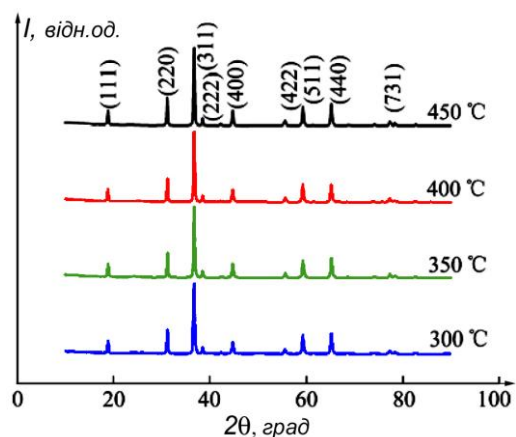


Рис. 1 – Деріватограми розкладання прекурсорів за використання амоній оксалату як осаджуючого агенту: а – криві ДСК та ТГ; б – крива ДТА.

На рис. 2(а) приведена мікрофотографія отриманого продукту – наноструктурованого оксиду Co_3O_4 . Результати XRD дослідження отриманого оксиду Co_3O_4 показали наявність кубічної нормальної шпінелі з параметрами кристалічної ґратки $a = b = c = 8,072\text{\AA}$ (JCPDS card No 76-1802). Використовуючи результати дані рентгенівської дифракції XRD розраховували розміри кристалітів за формулою Шерера (Scherer). На рис. 2(б) приведені результати XRD отриманих зразків оксидів Co_3O_4 , пропечених за різних температур протягом двох годин. Дифракційні піки відповідають структурі шпінелі. При підвищенні температури від 300°C до 450°C інтенсивність дифракційних піків повільно зростає, що свідчить про певне зростання кристалічності.



а



б

Рис. 2 – а) Мікрофотографія наноструктурованого оксиду Co_3O_4 ; б) дифрактограми зразків Co_3O_4 , пропечених за різних температур протягом двох годин.

При осадженні кобальт (II) нітрату водним розчином амоніаку можна отримати осад кобальт (II) гідроксиду з мінімальним вмістом основних солей. Перевагою використання водного розчину амоніаку порівняно з гідроксидами лужних металів є те, що при термообробці отриманих продуктів сполуки амонію розкладаються з утворенням газоподібних речовин та не забруднюють кінцевий продукт. На дериватограмі $\text{Co}(\text{OH})_2$ спостерігається чотири

ендотермічних ефекти з температурними границями 140–230°C, 270–310°C, 750–850°C, 910–950°C відповідно. Можна припустити, що при незначному нагріванні $\text{Co}(\text{OH})_2$ перетворюється в HCoO_2 , потім в оксид Co_3O_4 , а за більш високої температури Co_3O_4 перетворюється в оксид CoO .

Першою стадією синтезу було проведення гідролізу кобальт (II) нітрату в присутності водного розчину амоніаку. Розчин амоніаку додавали до кобальт (II) нітрату при інтенсивному перемішуванні при кімнатній температурі за мольного співвідношення $[\text{Co}^{2+}]:[\text{OH}^-] = 1,0 : 2,5$ моль/моль. Далі осад промивали на воронці Бюхнера до сталого значення рН промивних вод. Далі отриманий осад диспергували в певній кількості дистильованої води. Інтенсифікацію переходу Co^{2+} в Co^{3+} здійснювали шляхом термообробки золю на водяній бані за температури 95–100°C. Окиснювачем був кисень повітря, який безперервно барботували (0,1 м³/год) через розчин протягом двох годин термообробки. Для отримання ксерогелів золі сушили за температури 25°C в фарфоровій посуді, потім подрібнювали в фарфоровій ступці до отримання однорідного порошку. Для видалення водорозчинних сполук ксерогелі промивали на скляному фільтрі дистильованою водою до сталого значення рН промивних вод. Промиті ксерогелі сушили та повторно розтирали в фарфоровій ступці до однорідного порошку.

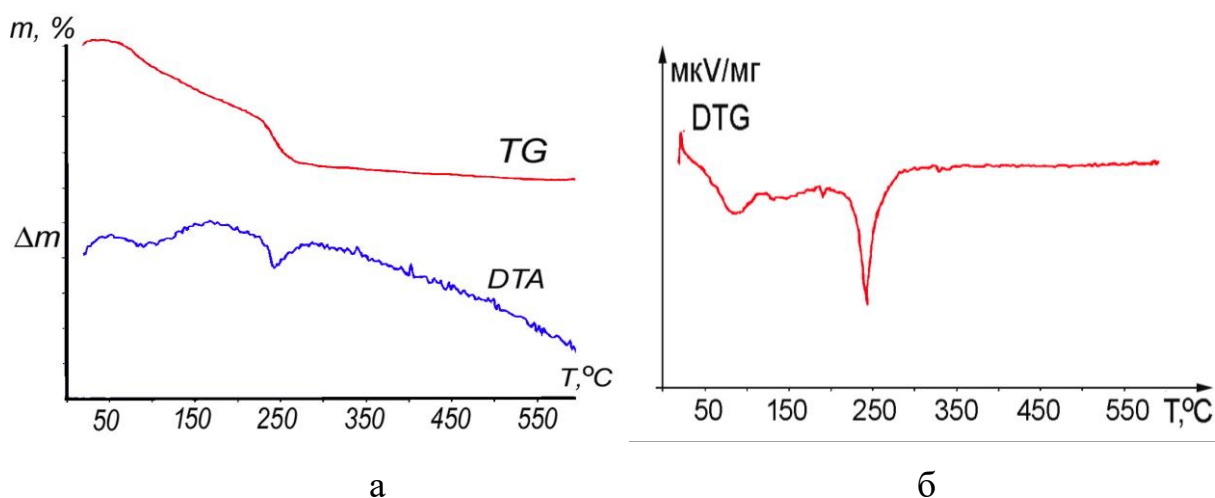


Рис. 3 – Дериватограма ксерогелю, полученного сушкой золя: а – криві ДТА та ТГ (DTA-TG); б – крива ДТГ (DTG).

На рис. 3 наведена дериватограма ксерогелю, який отриманий висушуванням золю, одержаного осадженням аміачним розчином із додаванням поліетиленгліколю (ПЕГ) (50 г/л) як диспергуючого та стабілізуючого агенту.

Як видно із представлених даних, при нагріванні золю, який отриманий осадженням аміачним розчином, спостерігається двоступенева втрата маси. За температури $\approx 90^\circ\text{C}$ спостерігається ендотермічний ефект, який обумовлений видаленням капілярної та слабо зв'язаної води. Другий ендотермічний ефект, який спостерігається за температури $\approx 275^\circ\text{C}$, є результатом видаленням молекул води із структури сполуки CoOOH при дегідратації до Co_3O_4 , а також може бути віднесений до дегідратації та розкладання остаточного вмісту кобальт (II) нітрату $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$. Термічний розклад $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ має складний характер із-за складності розділення цих процесів. Всі зміни завершуються при температурах $350\text{--}400^\circ\text{C}$, тому при отриманні каталізаторів необхідна температура термообробки не менш 400°C .

Рентгенофазовий аналіз зразків каталітичної композиції Fe-Co-O дозволив виявити нестехіометричну шпінель $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$, що має структуру оберненої шпінелі, з надлишком ферум оксиду та нестачею кобальту, де частина Co^{2+} заміщена на Fe^{2+} , а також стехіометричний феррит CoFe_2O_4 . Кобальтовий феррит має структуру феррошпінелі, яка представляє собою щільну кубічну гранецентровану упаковку іонів оксигену із заміщенням іонами заліза та кобальту $1/8$ всіх тетраедричних та $1/2$ октаедричних пустот. Ґратка шпінелі складається із двох підґраток: одна підґратка утворюється іонами кобальту в тетраедричних пустотах; друга – в октаедричних пустотах. Елементарна комірка складається із 8 октантів (4 кожного типу підґратки) з ребрами, що дорівнюють половині параметра комірки, яка містить по одній структурній одиниці типу CoFe_2O_4 . Рентгенограма (рис. 4 (а)) показала, що зразки, пропечені за температури 650°C , представляють собою гематит ($\sim 75\text{--}80\%$) з домішками шпінелі ($\sim 20\%$) та незначною часткою домішок кобальт оксиду. До того ж пики шпінелі для всіх зразків серії співпадають друг с другом та з

штрихдіаграмою CoFe_2O_4 , що свідчить про те, що незначна кількість отриманої шпінелі є стехіометричною, тобто максимально насиченою за кобальтом.

Аналіз серії зразків, пропечених за температури 900°C , показав зростання вмісту шпінелі (\sim до $40\div 60\%$ у різних зразків) та наявність дефектної шпінелі з домішками гематиту (рис. 4(б)). Зміщення відносно рентгенограми CoFe_2O_4 свідчить про нестехіометричність складу та значну нестачу кобальту. В зразках Fe-Co-Cr-Mg-O, крім нестехіометричної шпінелі $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$, виявлені фази MgO , $(\text{MgO})_{0,9}(\text{FeO})_{0,1}$, CoO , $(\text{MgO})_{0,3}(\text{FeO})_{0,7}$; $(\text{Mg}_{0,2}\text{Co}_{0,8})(\text{Mg}_{0,7}\text{Co}_{1,3})\text{O}_4$ (1–5 на рис. 5а).

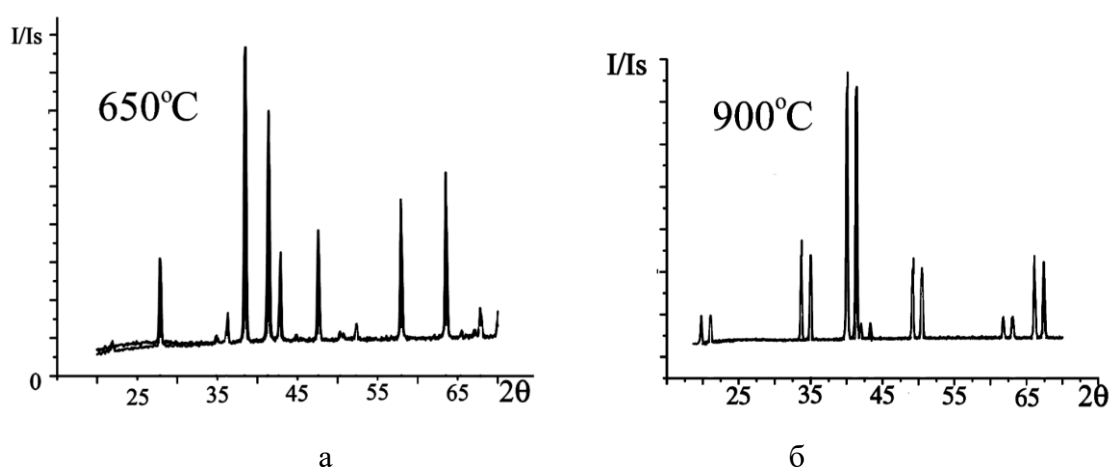


Рис. 4. Рентгенограма зразків Fe-Co-Cr-O, пропечених за температури: а) $T = 650^\circ\text{C}$ (Co_3O_4 , Fe_2O_3 , CoFe_2O_4 , Cr_2O_3); б) $T = 900^\circ\text{C}$ (CoFe_2O_4 , $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$).

В зразках Fe-Cr-Co-Mg-O каталізатора виявлені нормальні хромошпінелі FeCr_2O_4 (параметр кристалічної ґратки, $0,8381\text{ нм}$) та $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Cr}_2\text{O}_4$ (параметр кристалічної ґратки, $0,8307\text{ нм}$).

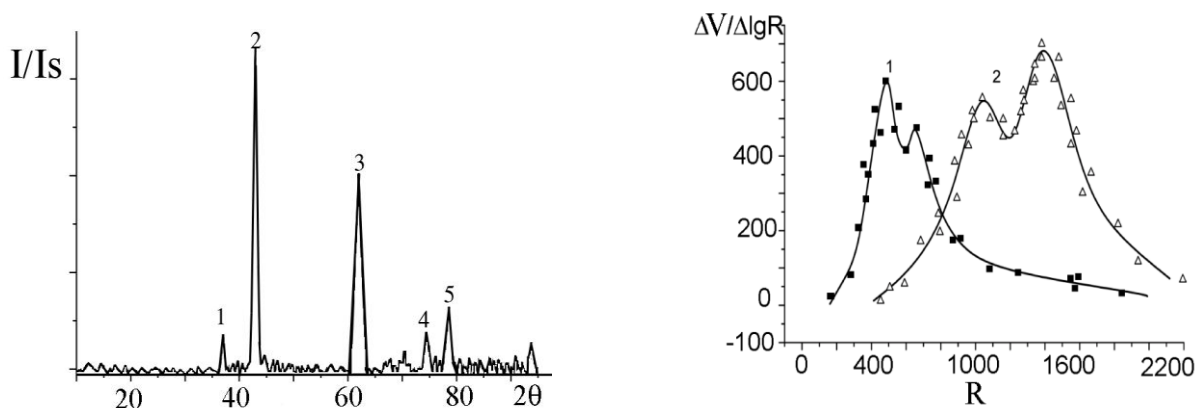


Рис. 5. Каталізатор Fe-Cr-Co-Mg-O: а) рентгенограма зразку, пропеченого за температури 650°C; б) розподіл об'єму пор по радіусах

Підготовлений до таблетування порошок оксидного каталізатора має достатньо рихлу будову та схильність до певної грудкуватості. Основна маса має квазіаморфну структуру, для меншої частини (30÷35 %) характерна анізотропія властивостей. Після додавання Cr₂O₃ и MgO, таблетування, формування та пропікання структура каталізатора змінюється. Спостерігається значне зростання кількості гематиту Fe₂O₃ до 30÷35 % з характерним рубіново-червоним забарвленням. Каталізатор Fe-Cr-Co-Mg-O до експлуатації має наступний состав: гідрогематит, який містить 8% H₂O, в кількості до 45÷50 %; кристалічний гематит 30÷35%; вюстит, який характеризується магнітними властивостями, до 5÷8%. Частина Fe₂O₃ заміщується Cr₂O₃ з утворенням хромітових частинок Fe₂O₃·Cr₂O₃, для яких характерна кубічна сингонія (форма елементарної комірки – куб, $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$). При додавання MgO спадає кількість кристалічного гематиту з утворенням Fe₂O₃·MgO, для якого також характерна кубічна сингонія. Рентгенографічні дослідження показали, що під час роботи Fe-Cr-Co-Mg-O каталізатора в умовах селективного відновлення N₂O амоніаком відбувається агрегація часток та зменшення питомої поверхні. В процесі роботи каталізатора Fe₂O₃ частково відновлюються до FeO, частина Fe₂O₃ заміщується Cr₂O₃ з утворенням Fe₂O₃·Cr₂O₃, аналогічного природному хроміту. При додавання до складу каталізатора MgO частини Fe₂O₃ заміщується MgO з утворенням сполук Fe₂O₃·MgO, MgCr₂O₄, MgFe₂O₄. Враховуючи те, що все види шинелей кристалізуються з утворенням кубічної сингонії та значення іонних радіусів Fe³⁺ (0,67 Å), Cr³⁺ (0,55 Å), Mg²⁺ (0,65 Å) достатньо близькі, можна зробити висновок, що за температури 450–800°C в умовах пропікання створюються умови для синтезу хромітів та сполук магнію з оксидами заліза та хрому.

Отримані електронно-мікроскопічні знімки Fe-Cr-Co-Mg-O каталізатора дозволяють зробити наступні висновки відносно зміни структури в процесі його роботи в умовах селективного відновлення N₂O амоніаком. Свіжий каталізатор складається як із частинок овальної форми з розміром $(1\div 5)\cdot 10^2$ нм, так і з комплексів часток голчатого типу. В процесі роботи каталізатора відбувається зміна його структури. Комплекти частинок голчатої структури, які спостерігались у свіжому каталізаторі зникають, частинки овальної форми зберігаються. В процесі роботи каталізатор стає більш однорідним. Питома поверхня та загальний об'єм пор, загальна дисперсність зразків зменшується в результаті фазових перетворень в каталітичній системі в процесі роботи в умовах реакції. В табл. 2 представлені деякі характеристики каталізатора після роботи його в укрупненій лабораторній установці.

Питому поверхню визначали по методу БЕТ (BET – Brunauer, Emmett, Teller). Дані електронної мікроскопії, ІК – спектроскопії свідчать про зміну його фазового складу за рахунок рекристалізації частинок в результаті роботи каталізатора в реакторі. Внаслідок цього процесу відбувається зменшення поверхні каталізатора порівняно із свіжим каталізатором.

Таблиця 2

**Характеристики каталітичної композиції Fe-Cr-Co-Mg-O
до и після роботи в реакторі селективної очистки**

Характеристика	S _{пит.} , м ² /Г	Питома вага, г/Г		Об'єм пор, V _{п.} , мм ³ /Г	$\frac{d_{noz}}{d_{icm}}$	Розподіл об'єму пор, мм ³ /Г, по радіусам, нм,			
		d _{icm.}	d _{noz.}			<15	15÷50	50÷100	>100
до	38,8	4,96	2,95	385,0	59,4	9,9	158,9	131,0	86,2
після	32,8	5,55	3,15	312,0	56,7	–	151,5	128,5	32,5

Істинну питому вагу визначали пікнометричним методом, як пікнометричну рідину використовували бензол. Уявну питому вагу визначали методом вдавлювання ртуті в пори каталізатора під атмосферним тиском. Загальну пористість визначали за істинною та уявною питомою. Розподіл об'єму пор по ефективним радіусам визначали в області мікропор по низькотемпературній адсорбції за рівнянням Кельвіна, а макропори вимірювали

ртутним пороміром.

Результати, приведені в табл. 2 та рис. 5 (б), дозволяють зробити висновок, що загальний об'єм каталізатора в процесі його роботи зменшується – від 385,0 до 312,0 мм³/г. Таке зменшення питомої поверхні зв'язано як з повним знищенням пор розміром до 25 нм, так і перерозподілом найбільш вірогідних розмірів в сторону більш крупних пор (> 100 нм).

Максимальна кількість пор свіжого каталізатора має радіус ~ 50 нм, в процесі роботи ця величина зростає до 1000 Å. Питома поверхня та загальний об'єм пор каталізатора Fe-Cr-Co-Mg-O після роботи в реакторі менше свіже виготовленого у зв'язку із зміною фазового складу каталізатора. ІЧ-спектри поглинання були отримані на інфрачервоному спектрофотометрі ІЧ-20 в інтервалі частот 400–800 см⁻¹. Зразки для дослідження розтирались в агатовій ступці та наносились на пластину КВг. Отримані ІЧ-спектри поглинання представлені на рис. 6 (а). Свіжий каталізатор характеризується наявністю смуг 450, 525 і 640 см⁻¹, які можна віднести до коливань катіонів в тетраедричній підґратці [6].

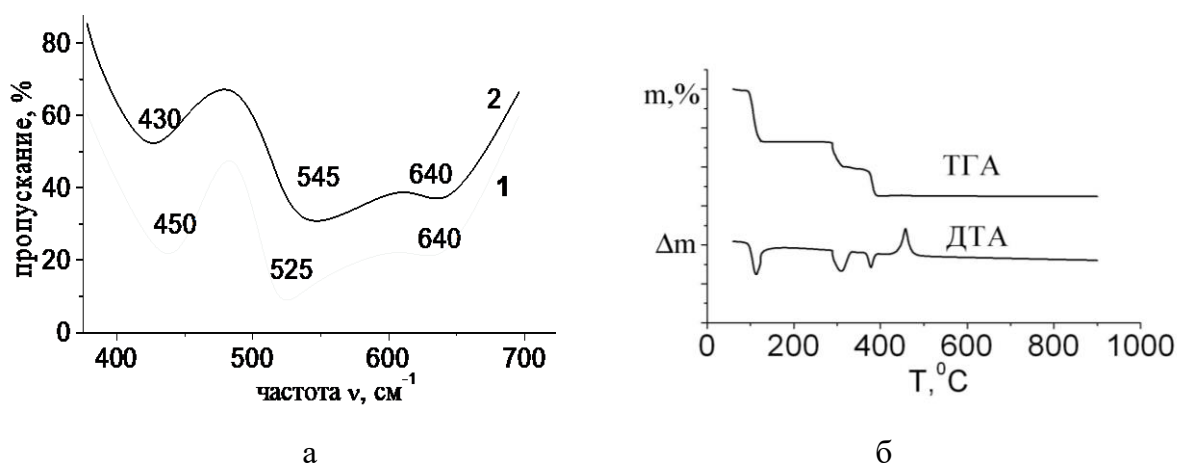


Рис. 6. Каталізатор Fe-Cr-Co-Mg-O: а) ІЧ-спектри поглинання зразків: 1 – до роботи; 2 – після роботи; б) криві ДТА та ТГА.

Полоса поглинання зсувається та відповідає коливанням ґратки, в якій атом оксигену оточений одним тетра- та трьома октавузлами. Після роботи каталізатора смуги поглинання зсуваються – 450 см⁻¹ до 430 см⁻¹, 525 см⁻¹ до 545 см⁻¹, а положення смуги в області 640 см⁻¹ практично не змінюється. Такий

зсув максимумів смуг поглинання каталізатора свідчить про якісну зміну складу каталізатора в процесі його роботи за температури 150–450°C.

Результати термічного аналізу каталізатора Fe-Cr-Co-Mg-O приведені на рис. 6 (б).

Швидкість нагрівання складала 5 град/хв, оскільки за менших швидкостях чутливість метода погіршується. Для дослідження були відібрані зразки вагою декілька мг, для запобігання в них температурного градієнта, що могло привести до зменшення чутливості та точності експерименту.

Втрата ваги зразку, за даними ТГА (та відповідний ендотермічний ефект на кривій ДТА), відбувається в інтервалі 100–500°C. Каталізатор при нагріванні до 200°C втрачає 5 % фізично зв'язаної води з мінімумом ендотермічного ефекту за температури 120°C, далі спостерігається два ендотермічних (~300°C и ~375°C) та один екзотермічний ефект (~460°C). Ендотермічний ефект з мінімумом ~300°C є результатом розкладання α – форми каталізатора, яка могла утворитися як в процесі виготовлення каталізатора, так і зневоднення під час нагрівання. За температури вище 300°C з'являються два ефекти (ендотермічний за температури ~375°C та екзотермічний при ~460°C), які пов'язані із зміною фазового складу каталізатора.

Дослідження залежності ступеня відновлення N_2O аміаком від температури на розробленому Fe-Cr-Co-Mg-O каталізаторі при різній об'ємній швидкості показали високий ступінь очищення від N_2O ($\beta_{N_2O} \sim 95$ %) при об'ємній швидкості $10\,000\text{ год}^{-1}$ і 270°C. При нестачі NH_3 сумарний ступінь відновлення NO_x невисокий, зі збільшенням співвідношення $NH_3:NO_x$ він зростає, та при $NH_3:NO_x = 1,2\div 1,4$ і $T = 270^\circ C$ досягає 94÷97 %. Ступінь очищення 97 % забезпечує норму по NO_x на рівні 0,005 об. %. Верхня границя залежить від того, на скільки надлишки аміаку прореагують із киснем або нітроген оксидами.

Таким чином, запропоновано нову методику синтезу наноструктурованого багатокомпонентного оксидного каталізатору, визначено фізико-хімічні властивості розробленого та дослідженого в реакції відновлення NO_x амоніаком каталізатора, встановлено зв'язок між складом, структурою, морфологією

поверхні та їх функціональними характеристиками. Встановлено, що питома поверхня та загальний об'єм каталізатора Fe-Cr-Co-Mg-O після роботи в реакторі селективної очистки менше порівняно із свіже виготовленим каталізатором у зв'язку із зміною фазового складу каталізатора. Отримані експериментальні дані дозволили розробити технологію оксидного каталізатора для відновлення нітроген оксидів ($N_2O + NO$) амоніаком.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Pérez-Ramírez J. Formation and control of N_2O in nitric acid production: Where do we stand today? / J. Perez-Ramirez, F. Kapteijn, K. Schöffel, J.A. Moulijn // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2003. – V. 44, № 2. – P. 117–151.

2. Lick I.D. The catalytic activity of Co/ZrO₂ for NO reduction with propane in O₂ presence / I.D. Lick, A. Carrascull, M. Ponzi, E.N. Ponzi // *Catalysis Letters*. – 2003. – V. 89, № 3–4. – P. 179–184.

3. Kondratenko E.V. Mechanism and kinetics of direct N_2O decomposition over FE–MFI zeolites with different iron speciation from temporal analysis of products / E.V. Kondratenko, J. Perez-Ramirez // *J. Phys. Chem. B*. – 2006. – V. 110, № 45. – p. 22586–22595.

4. Близнюк О.Н. Эмиссия N_2O в атмосферу и уменьшение выбросов оксида азота (I) в азотнокислотных установках / О.Н. Близнюк, А.С. Савенков, Л.Н. Ратушная // *Энерготехнология и ресурсосбережение*. – 2008. – № 5. – С. 65–68.

5. Близнюк О.М. Зниження виходу нітроген (I) оксиду при високотемпературному окисненні аміаку / О.М. Близнюк, А.С. Савенков, В.О. Яковишин, Н.Ю. Масалітіна, О.М. Огурцов // *Вісник НТУ "ХПІ"*. – 2010. – Вип. №13. – С. 8–12.

6. Палант А.А. О взаимодействии нитрата кобальта (II) с гидроксидом аммония в водных растворах / А.А. Палант, А.В. Иванова, В.А. Резниченко // *Журнал неорганической химии*. – 1994. – Т. 39. – №5. – С. 859 – 861.

7. Горелик С.С. Рентгенографический и электроннооптический анализ /

Горелик С.С. – М. : Металлургия, 1970. – 368 с.