

ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ

УДК 661.566.097.3

DOI <https://doi.org/10.32838/2663-5941/2019.5-2/08>**Авіна С.І.**

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

Привалова Г.С.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

Коновалова А.А.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

Пензева І.М.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

КОБАЛЬТ-ХРОМ ОКСИДНИЙ КАТАЛІЗАТОР НА СИЛКАТНОМУ НОСІЇ ОКИСНЕННЯ АМОНІАКУ ДО НІТРОГЕН (II) ОКСИДУ

У статті представлені основні результати досліджень щодо впливу складу та розміру зерен каталізатора на вихід нітроген (II) оксиду у реакції окиснення амоніаку киснем повітря. Окиснення амоніаку до нітрогену (II) оксиду належить до найбільш важливих та складних процесів, який перебігає лише в присутності селективного каталізатора. Висока собівартість та постійно зростаючий дефіцит металів платинової групи спонукає до дослідження щодо повної або часткової їх заміни на неплатиновий каталізатор на основі оксидів різних металічних елементів, розробки технологічних умов експлуатації та апаратурного оформлення процесу окиснення амоніаку на них.

Незважаючи на велику кількість проведених досліджень в області розробки та впровадження неплатинових каталізаторів, проблема пошуку контакту альтернативного платині залишається актуальною. Враховуючи те, що каталітичний процес протікає безпосередньо на межі поділу фаз, найбільший інтерес на сьогоднішній день викликають каталізатори на носіях. За умови використання в процесі саме нанесених каталізаторів вміст активних компонентів значно знижується, що сприяє економічній доцільності впровадження неплатинових каталізаторів. Використання носія також забезпечує термічну стабілізацію та запобігає спіканню каталізатора.

Необхідно зазначити, що існує вірогідність взаємодії компонентів активної маси з оксидами, які входять до складу носія. Така взаємодія можлива за умови місцевих перегрівів або тривалої експлуатації. Запропоновано рівняння залежності вмісту активних компонентів в нанесеному каталізаторі від концентрації активних компонентів в просочувальному розчині. Представлені дані впливу діаметра зерна каталізатора на вихід цільового продукту. Виявлено, що ступінь перетворення амоніаку до нітроген (II) оксиду зростає зі зменшенням розміру зерна каталізатора. Встановлено, що оптимальне значення кількості нанесеної активної маси має бути не більше 16%. Отримані результати досліджень можна використовувати на сучасних хімічних підприємствах для оптимізації процесу окиснення амоніаку до нітроген (II) оксиду.

Ключові слова: амоніак, нітратна кислота, нітроген (II) оксид, каталізатор, носій.

Постановка проблеми. Сучасна нітратна промисловість є важливим виробництвом галузі хімічного виробництва. Вона розвивається на базі новітніх досягнень науки і техніки. Нітратна кислота є одним із найважливіших продуктів для виробництва мінеральних добрив, різноманітних

вибухових речовин, нітросполук для потреб органічного синтезу та інших речовин [1–3].

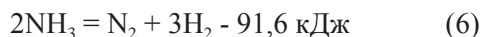
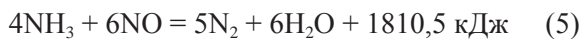
На теперішній час практично єдиним промисловим способом отримання нітратної кислоти є контактне окиснення амоніаку киснем повітря з наступним поглинанням отриманих оксидів

нітрогену водою. Окиснення амоніаку до нітрогену (II) оксиду належить до найбільш важливих та складних процесів, який перебігає лише в присутності селективного каталізатора [4].

У загальному вигляді основні реакції, які можуть перебігати в контактному апараті, описуються наступними рівняннями:



Окрім реакцій (1) – (3), залежно від умов окиснення амоніаку можуть перебігати реакції, які призводять до утворення нітрогену:



У процесі каталітичного окиснення амоніаку до нітроген (II) оксиду використовують каталізаторні сітки на основі металів платинової групи (МПП), а саме платини, паладію, родію [5–6].

Висока собівартість та постійно зростаючий дефіцит МПП спонукає до дослідження щодо повної або часткової їх заміни на неплатиновий каталізатор на основі оксидів різних металічних елементів, розробки технологічних умов експлуатації та апаратурного оформлення процесу окиснення амоніаку на них.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Аналіз втрат платиноїдів показав, що останні сітки за напрямком руху газової суміші працюють неефективно та через це їх можна замінити на оксидний каталізатор [7]. Цей факт пояснюється меншим нагрівом перших у порівнянні з іншими, а також накопиченням на цих сітках домішок, які потрапляють у контактний апарат із газовою сумішшю.

У результаті заміни частини сіток на блочний стільникової структури стабілізується процес окиснення та одночасно знижується інтенсивність механічного руйнування платиноїдного каталізатора, а отже його втрати [8]. Вказані каталізатори активно розробляються [9–10], а також пропонуються математичні моделі окиснення на них [11].

Однак впровадження таких систем лише частково вирішує проблему заміни платиноїдного каталізатора та дає стимул щодо пошуку неплатинового каталізатора на основі оксидів різних металічних елементів.

За даними авторів [12] активність змінюється у ряді: $\text{Co}_3\text{O}_4 > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{Cr}_2\text{O}_3 > \text{Mn}_2\text{O}_3 > \text{NiO} > \text{CuO} > \text{V}_2\text{O}_5 > \text{TiO}_2 > \text{Sc}_2\text{O}_3$, у той час як селективність змінюється $\text{Cr}_2\text{O}_3 > \text{Mn}_2\text{O}_3 > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{Co}_3\text{O}_4$.

Авторами [13] запропоновано каталізатор на основі кобальт (II, III), хром (III) та цирконій (IV) оксидів, який дозволяє забезпечити селективність за нітроген (II) оксидом до 97,5%, а також знизити вихід нітроген (I) оксиду в 4,5 рази.

Розроблено оксидний каталізатор на основі ферум (III) та алюміній оксидів з додавання V_2O_5 для підвищення термостабільності та міцності контакту за умови збереження високої селективності [14].

Авторами [15] досліджено механізм адсорбції реагентів при окисненні амоніаку на ферум-цирконієвих оксидних каталізаторах та встановлено, що найбільш ефективним є контакт з масовою часткою ZrO_2 15-20%.

Незважаючи на велику кількість проведених досліджень в області розробки та впровадження неплатинових каталізаторів, проблема пошуку контакту альтернативного платині залишається актуальною.

Враховуючи те, що каталітичний процес протікає безпосередньо на межі поділу фаз, найбільший інтерес на сьогоднішній день викликають каталізатори на носіях.

Запропоновано оксидні каталізатори процесу селективного окиснення амоніаку до нітроген (II) оксид, в якому використовують кобальт (II, III) – хром (III) оксидну активну масу та в якості носія пемзу [16] або Al_2O_3 , SiO_2 та TiO_2 [17–18].

За умови використання в процесі саме нанесених каталізаторів вміст активних компонентів значно знижується, що сприяє економічній доцільності впровадження неплатинових каталізаторів. Використання носія також забезпечує термічну стабілізацію та запобігає спіканню каталізатора.

Необхідно зазначити, що існує вірогідність взаємодії компонентів активної маси з оксидами, які входять до складу носія. Така взаємодія можлива за умови місцевих перегрівів або тривалої експлуатації, за якої відбувається термічне розкладання Co_3O_4 до кобальт (II) оксиду, який може в процесі експлуатації реагувати з оксидами алюмінію та силіцію з утворенням кобальт (II) алюмінату та силікату [19].

Постановка завдання. Мета дослідження полягала у встановленні впливу складу та розміру зерен нанесеного неплатинового каталізатора на вихід нітроген (II) оксиду.

Для досягнення цієї мети було поставлено наступне завдання: встановити залежність впливу кількості нанесених активних компонентів на вихід нітроген (II) оксиду; вивчити вплив розміру зерна каталізатора на вихід основного продукту.

Виклад основного матеріалу дослідження.

В якості носія використовували промисловий силікагель КСКГ. Склад та параметри пористої структури носія відповідали вимогам стандарту [20]. Фізико-хімічні характеристики силікагелю марки КСКГ наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Фізико-хімічні характеристики силікагелю марки КСКГ

Показник	Значення
Діаметр часток, мкм	250-630
Вологоємність % за відносної вологості 100%	70
Масова частка втрат за умови сушки, % не більш	5
Сумарний об'єм пор, см ³ /г	1,2
Діаметр пор, нм	12
Механічна міцність, %	86
Наσιпна щільність, г/см ³	0,42

В якості прекурсору активного компонента каталізатора використовували кобальт (II) нітрат гексагідрат та хром (VI) оксид.

Для приготування просочувального розчину готували суміш водних розчинів кобальт (II) нітрату гексагідрату та хром (VI) оксиду з урахуванням співвідношення та необхідної кількості нанесених компонентів. Масове співвідношення активних компонентів в перерахунку на Co_3O_4 та Cr_2O_3 дорівнювало 3:1.

Концентрацію активних компонентів в просочувальному розчині варіювали в інтервалі 5-40 мас. %. Просочення проводили на водяній бані БВ-20 MICROmed з магнітною з мішалкою 313 К протягом 30 хвилин. Отриманий каталізатор просушували за температури 378–388 К протягом 2 годин, з наступним прожарюванням за температури 1073 К протягом двох годин. Фракційний склад визначили методом сухого ситового аналізу з використанням сит СЛП- 200.

Встановлено, що залежність вмісту активних компонентів в каталізаторі від концентрації активних компонентів в просочувальному розчині (рис. 1) відповідає рівнянню з коефіцієнтом кореляції 0,997:

$$C_{\text{акт.комп. в каталізаторі}} = 0,47 \cdot C_{\text{акт.комп. в розчині}} + 2,2, \quad (7)$$

де $C_{\text{акт.комп. в каталізаторі}}$ – вміст активних компонентів в каталізаторі, % за масою; $C_{\text{акт.комп. в розчині}}$ – масова частка активних компонентів в просочувальному розчині, %;

Вказане рівняння справедливо в інтервалі концентрацій нанесених активних компонентів у каталізаторі 4–24%.

Визначення активності зразків каталізаторів проводили проточним методом на укрупненій лабораторній установці, яка дозволяє моделювати промислові умови під атмосферним тиском. Вміст амоніаку в АПС складав 9,5% об. Лінійну швидкість АПС підтримували на рівні 1,1 м/с. Висота шару каталізатора складала 40 мм.

З підвищенням вмісту активних компонентів в каталізаторі ступень конверсії нітроген (II) оксиду зростає (рис. 2) та досягає максимуму при їх кількості близько 16%. Подальше підвищення вмісту активної маси в нанесеному каталізаторі призводить до зниження мольного виходу нітроген (II) оксиду. Зазначене зменшення очевидно пов'язане зі зниженням дисперсності активного компоненту.

На рис. 3 приведена залежність виходу нітроген (II) оксиду від розміру зерна каталізатора. Різке підвищення виходу нітроген (II) оксиду зі зменшенням діаметру зерна до 1,5 мм пов'язане зі зниженням лінійних розмірів простору між зернами, яке призводить до зростання турбулентності потоку газу.

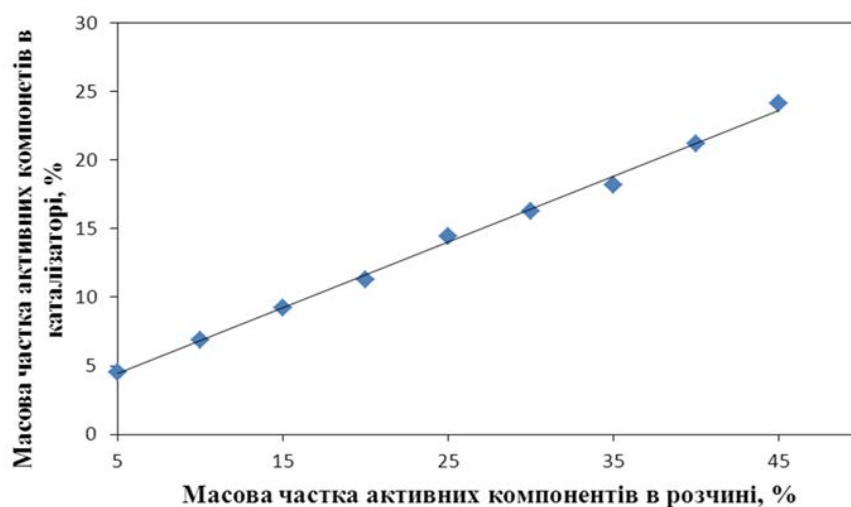


Рис. 1. Залежність вмісту активних компонентів в каталізаторі від концентрації просочувального розчину

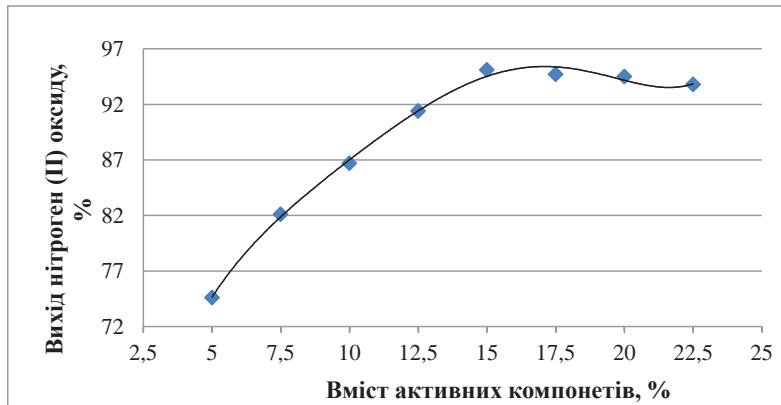


Рис. 2. Залежність ступеня конверсії нітроген (II) оксиду від кількості нанесених активних компонентів

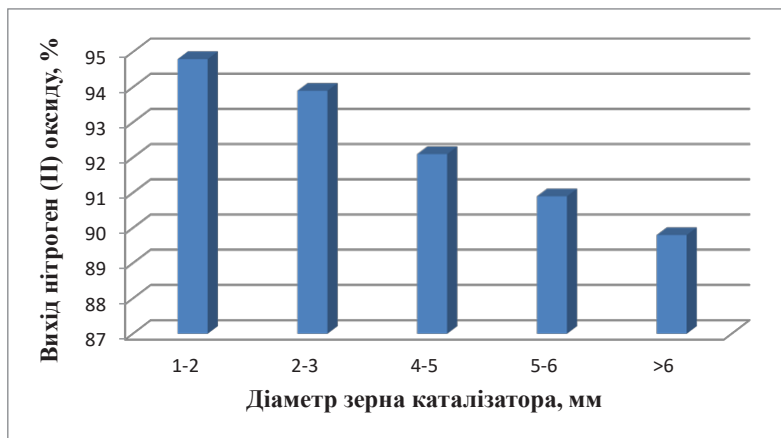


Рис. 3. Залежність виходу нітроген (II) оксиду від діаметру зерна каталізатора

Внаслідок цього знижується вплив побічної реакції взаємодії амоніаку з нітроген (II) оксидом з утворенням азоту та вихід нітроген (II) оксиду підвищується. Зі зменшенням діаметру зерна також спостерігається різкий зріст аеродинамічного опору, що не дозволяє реалізувати отримані переваги.

Висновки. Таким чином, у результаті проведених досліджень було запропоновано рівняння залежності вмісту активних компонентів в каталізаторі від концентрації активних компонентів в просочувальному розчині. Проведені дослідження впливу складу нанесеного каталізатора на вихід нітроген (II) оксиду вказують на підвищення ступеня перетворення за умови зростання кількості активних компонентів до 16% від маси каталізатора, подальше підвищення призводить до зменшення виходу через зниження дисперсності каталізатора.

Встановлено, що зменшення розміру зерна каталізатора призводить до підвищення виходу нітроген (II) оксиду, але необхідно враховувати значне зростання аеродинамічного опору шару за умови використання каталізатора з діаметром зерна менше 1,5 мм.

Список літератури:

1. Назаров Д.С. Виробничо-експортний розвиток вітчизняної хімічної та пов'язаних з нею галузей промисловості в умовах членства України в СОТ. *Вісник Одеського національного університету. Серія: Економіка*. 2014. № 19, Вип. 2 (1). С. 133–138.
2. Залізнюк В.П. Європейський ринок мінеральних добрив та позиція України на цьому ринку. *Маркетинг інновацій і інновацій у маркетингу: збірник тез доповідей IX Міжнародної науково-практичної конференції* (м. Суми, 24-25 вересня 2015 р.). Суми, 2015. С. 71–74.
3. Гринь Г.І., Кузнецов П.В., Казаков В.В. Історичні етапи зародження та розвитку технології нітратної кислоти контактним методом окиснення аміаку. *Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут»*. Збірник наукових праць. Тематичний випуск: *Історія науки і техніки*. 2008. № 53. С. 33–40.
4. Янковский Н.А., Демиденко И.М. Производство слабой азотной кислоты. Горловка, 2006. 138 с.
5. Савенков А.С., Авіна С.І. Реакція окиснення аміаку. Втрата платиноїдного каталізатора. *Хімічна промисловість України*. 2010. № 5. С. 7–10.
6. Окисление аммиака на тканых и вязаных платиноидных сетках / Ванчурин В.И., Головня Е.В., Ященко А.В. и др. *Катализ в промышленности*. 2011. № 6. С. 28–33.
7. Технология связанного азота / В.И. Атрощенко, А.М. Алексеев, А.П. Засорин [и др.]. К.: Вища шк. Головное изд-во. 1985, 327 с.
8. Разработка и применение двухступенчатой системы окисления аммиака в производстве азотной кислоты с использованием сотовых оксидных катализаторов / В.А. Садыков, Е.А. Бруштейн, Л.А. Исупова и др. *Химическая промышленность*. 1997. № 12. С. 33–38.
9. Катализатор окисления аммиака: пат. 2117528 Россия, № 97103800/04; заявл. 12.03.1997; опубл. 20.08.1998.

10. Блочный катализатор сотовой структуры селективного окисления аммиака до оксида азота: пат. 2207904 Россия № 2002113795/04; заявл. 27.05.2002, опубл. 10.07.2003.
11. Моделирование окисления аммиака на оксидном блочном катализаторе / В.С. Бесков В.С., Е.А. Бруштейн, В.И. Ванчурын [и др.] *Катализ в промышленности*. 2010. № 3. С. 45–48.
12. Катализатори в технології неорганічних речовин : монографія / Л.Л. ТОВАЖНЯНСЬКИЙ, О.Я. ЛОБОЙКО, А.М. БУТЕНКО [та ін.]; за ред. Л.Л. ТОВАЖНЯНСЬКОГО, О.Я. ЛОБОЙКО; Нац. техн. ун-т «Харк. політехн. ін-т». Х. : Підручник НТУ «ХПІ», 2013. 219 с.
13. Катализатор для другого ступеня окиснення аміаку: пат. 87611 Україна. № 200800210 ; заявл. 04.01.2008 ; опубл. 27.07.2009, Бюл. № 14.
14. Катализатор для окиснення аміаку: пат. 50996 Україна № 2001117708, заявл. 12.11.2001 ; опубл. 15.11.2002, Бюл. № 11.
15. Близнюк О.М. Савенков А.С., Огурцов О.М. Fe-Zr-O катализатори. Кінетичне дослідження взаємодії з реакційним середовищем високотемпературного окиснення аміаку. *Хімічна промисловість України*. 2010. № 5. С. 3–6.
16. Спосіб приготування модифікованого оксидного катализатора процесу селективного окиснення амоніаку до нітроген (II) оксиду: пат. 79474 Україна № 201211798, заявл. 12.10.2012 ; опубл. 25.04.2013, Бюл. № 8.
17. Привалова Г.С., Авина С.И., Лобойко А.Я., Бутенко А.Н. Исследования Co-Cr катализаторов нанесенного типа, полученных с применением керамических носителей. *Хімічні проблеми сьогодення : збірник тез доповідей I Міжнародної (XI Української) наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених, (м. Вінниця, 24-25 вересня 2015 р.)*. Вінниця, 2019. С. 262.
18. Спосіб приготування нанесеного катализатора: пат. 114243 Україна № 201606201; заявл. 07.06.2016; опубл. 10.03.2017, Бюл. № 5/2017.
29. Вдосконалення технології нанесеного неплатинового катализатора окиснення амоніаку до нітроген (II) оксиду. А.М. Бутенко, Г.С. Привалова, О.Я. Лобойко, С.І. Авина, О.В. Кобзев. *The scientific heritage*. Budapest, Hungary. 2017. № 13. Vol. 1. P. 59–63.
20. ГОСТ 3956-76 Силикагель технический. Технические условия. М., 1976. 13 с.

Avina S.I., Pryvalova G.S., Konovalova A.A., Penzeva I.M. COBALT-CHROMIUM OXIDE CATALYST ON SILICATE CARRIER OF AMMONIA OXIDATION TO NITROGEN DIOXIDE

In the article major results of researches of influence of the composition and size of the grain of the catalyst to yield of nitrogen dioxide in ammonia oxidation reaction with air oxygen are presented. Currently, practically the only industrial method of producing nitric acid is the contact oxidation of ammonia with oxygen, followed by the absorption of the obtained nitrogen oxides with water. Oxidation of ammonia to nitrogen (II) oxide is one of the most important and complex processes, which occurs only in the presence of a selective catalyst.

The high cost and ever-increasing deficiency of platinum products prompts research into the complete or partial replacement of the non-platinum catalyst on the basis of oxides of various metallic elements, the development of technological conditions of operation and equipment for the process of ammonia oxidation on them. Despite extensive research on the development and implementation of non-platinum catalysts, the problem of finding alternative platinum contact remains relevant. Due to the fact that the catalytic process proceeds directly at the interface, catalysts on the media are now of the greatest interest. When used in the process of deposited catalysts, the content of active components is significantly reduced, which contributes to the economic feasibility of introducing non-platinum catalysts.

The use of a carrier also provides thermal stabilization and prevents the catalyst from sintering. As a result of the conducted researches the equation of dependence of the content of active components in the catalyst on the concentration of the active components in the impregnating solution was proposed. Conducted studies of the effect of the composition of the deposited catalyst on the output of nitrogen (II) oxide indicate an increase in the degree of conversion with the increase in the number of active components to 16% by weight of the catalyst, further increase leads to a decrease in yield due to the decrease in the dispersion of the catalyst. It was found that reducing the size of the catalyst grain leads to an increase in the yield of nitrogen (II) oxide, but it is necessary to take into account the significant increase in the aerodynamic resistance of the layer when using a catalyst with a grain diameter of less than 1,5 mm.

The equation of dependence of the content of active components in applied catalyst from concentration of active components in treating solution is offered.

Key words: ammonia, nitric acid, nitrogen dioxide, catalyst, carrier.