

Винахід стосується каталізаторів для процесу окислення аміаку.

Основними промисловими каталізаторами окислення аміаку зараз є платина та її сплави з паладієм і родієм. В умовах високої вартості металів платинової групи актуальною стає задача скорочення вкладень і втрат платиноїдів. Розроблено декілька складів оксидних каталізаторів, в яких активним компонентом є оксид заліза, оксид хрому, оксид кобальту, оксид вісмуту.

Відомий оксидний каталізатор, який одержується змішуванням оксидів алюмінію, заліза, кальцію і хрому з наступним таблетуванням і прогартуванням при 875-900°C [SU N 641985, 15 1979].

Відомий також каталізатор окислення аміаку, що містить, мас.% : 90-95 оксиду заліза і 5-10 оксиду хрому, який одержується змішуванням нітратів заліза і хрому, витриманням при 315°C, охолодженням, змішуванням з графітом з наступним таблетуванням і прогартуванням при 560-650°C [Pat. FR №2119121, 1972].

Відомий оксидний каталізатор, що виготовляється у вигляді таблеток, який складається з оксиду заліза і оксиду алюмінію [SU №1220193, 1986]. Спосіб приготування каталізатора полягає в змішуванні оксиду заліза і гідроксиду алюмінію в кислому середовищі з наступним терморозкладанням каталізаторної маси при 600-700°C, здрибненням, таблетуванням і спіканням готових таблеток. В пілотних іспитах показана його дієздатність на другій стадії окислення аміаку.

До недоліків таких каталізаторів слід віднести значний газодинамічний опір шару каталізатора, зміну фазового складу в процесі експлуатації, наявність аміаку в газовому потоці після шару каталізатора.

В якості прототипу вибраний каталізатор зі структурою перовскіта для селективного окислення аміаку в оксид азоту з виходом не менше 90%. [US Pat. №4812300, 1989]. Порошки перовскітів ряду  $La_{1-x}Sr_xMeO_3$ , де  $Me=Co, Mn$ , а  $x=0.25-0.75$ , і  $LaMeO_3$ , де  $Me=Co, Mn, Ni, Cr, Fe$ , були одержані способом співсаджень з розбавлених розчинів азотнокислих солей, взятих у відповідних співвідношеннях, тетраетиламмонієм і випробувані в реакції окислення аміаку (наважки складали 0.05-0.1г) при температурах від 500 до 1050K і швидкостях газового потоку (2.5об.%  $NH_3$ , 5об.%  $O_2$ , інше гелій) від 1000 до 10000г<sup>-1</sup>. Але, для використання в промисловості каталізатор повинен бути сформований в гранули. Одержуваний способом співсаджень порошки не формуються не тільки у вигляді стільникових структур, але і у вигляді простих гранул.

Задачею, на вирішення якої направлений винахід, є розробка міцного гранульованого каталізатора, в тому числі - блочного каталізатора стільникової структури, для окислення аміаку, що має високу активність, тривалість до термоударів, що не містить благородних металів і який дозволяє підвищити безпеку процесу за рахунок зниження гідралічного опору шару каталізатора і стабілізації газового потоку.

Задача вирішується використанням в реакції окислення аміаку каталізатора, що являє собою змішані оксиди загальної формули  $(A_xB_yO_{3z})_k (Me_mO_n)_f$ , де: A - катіон Ca, Sr, Ba, Mg, Be, Ln або їх суміші, B - катіони Mn, Fe, Ni, Co, Cr, Cu, V або їх суміші,  $x=0-2$ ,  $y=1-2$ ,  $z=0.8-1.7$ ;  $Me_mO_n$  - оксид алюмінію і/або оксид кремнія, цирконія, хрому, алюмосилікати, оксиди рідкоземельних елементів (P3E) або їх суміші,  $m=1-3$ ,  $n=1-2$ , k та f-мас.%, при відношенні  $f/k=0.01-1$ .

В якості оксидів P3E можуть використовуватися як чисті оксиди, так і нерозділена суміш (мішметал) оксидів рідкоземельних елементів наступного складу, мас.%: оксид лантана - 30-33, оксид церія - 45-55, оксид празеодіму - 5-6, оксид неодіму - 10-13, оксид самарію - 1-2, інші лантанойди не більше 1. Оксид цирконію додатково містить лужноземельний метал, при цьому співвідношення цирконію і лужноземельного металу в оксиді цирконію складає 9:1.

Каталізатор може являти собою гранули різної конфігурації, в тому числі - блоки стільникової структури.

Спосіб приготування каталізатора складається з наступних стадій:

1) Приготування порошку оксиду  $A_xB_yO_{3z}$ .

Оксиди ряду  $A_xB_yO_{3z}$  готують способом механохімічного синтезу [Isupova L., Sadykov V., Solovyova L. / Monolith perovskite io catalysts of honeycomb structure for fuel combustion // Scientific bases for the preparation of heterogeneous catalysts. 6-th Int. Symp., Louvain-la-Neuve (Belgium), 1994, v.2, p.231]. Для цього суміш вхідних простих оксидів, гідроксидів або карбонатів, взятих у відповідних співвідношеннях, піддають механохімічній активації і після цього порошок прогартовують при 600-800°C 2-4 години. Питома поверхня одержуваних складних оксидів складає 10-20м<sup>2</sup>/г.

2) Змішування і формування.

У змішувачі порошок змішують порошок оксиду за 1) зі сполученнями, що дають при прогартуванні оксиди A1, Cr, Si, Zr, P3E або алюмосилікатами у кислому середовищі. Для підвищення стійкості каталізатора до термоударів на стадії змішування в склад пасті додатково можуть бути введені армуючі алюмосилікатні волокна. В якості склеюючого агента, що містить A1, використовують: оксинітрат алюмінію або псевдобеміт; що містить Cr - хромову кислоту; що містить Si - каолін; що містить Zr - оксинітрат цирконія; що містить Ln - нітрати лантанойдів. Для покращення реологічних характеристик пасті в склад додають поверхнево-активні речовини - етиленгліколь, поліетиленоксид, карбоксиметилцеллюлозу, полівініловий спирт, гліцерин і ін. З одержаної пасті формують екструзією гранули або блоки стільникової структури.

3) Термообробка.

Каталізатори висушують при кінцевій температурі - 120°C, після цього прогартовують на повітрі при 700-1100°C 2-4г.

Запропонований винахід ілюструється наступними прикладами приготування каталізаторів і результатами їх іспитів в реакції окислення аміаку, наведеними в таблиці.

Хімічний аналіз каталізаторів проводять способом полуменевої фотометрії, фазовий - рентгенівськими способами, питому поверхню визначають способом БЕТ, каталітичну активність в реакції окислення аміаку для фракції каталізаторів визначають при температурах 850-950°C в установці проточного типу. Основною частиною установки є кварцовий реактор, забезпечений пристроями для розміщення каталітичної системи (платиноїдної сітки і оксидного каталізатора) і пробоотбірними точками. Іспити проводять для фракції каталізатора 2-5мм при висоті шару каталізатора 35мм у присутності 1 платинової сітки або без сітки. Селективність каталізатора

визначають хімічним способом - пропусканням газів, що відходять, через лужний розчин. Селективність окислення на одній платиновій сітці складає 83-86%. Варіюють температуру іспитів -  $T$ , °C і лінійну швидкість газового потоку -  $V$ , м/с. Концентрація аміаку в повітрі складає 10об.%. Залишковий аміак (т.з. проскок аміаку) визначають за допомогою апарату Кьельдаля. Проскок аміаку не виявлений.

Приклад 1. Суміш оксидів лантану, кальцію і марганцю з атомним співвідношенням 0.9:0.1:1 піддають механохімічній активації, прогартовують при 700°C. До одержаного порошку  $\text{Ca}_{0.1}\text{La}_{0.9}\text{MnO}_3$  додають псевдобеміт, розчин уксусної кислоти, алюмосилікатне волокно, етиленгліколь. Загальна вологість пасти 26%. Формують блоки сіткової структури, висушують, прогартовують. Склад каталізатора, мас. %:

( $\text{Ca}_{0.1}\text{La}_{0.9}\text{MnO}_3$ )-90,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -8,  $\text{SiO}_2$ -2. Каталізатор витримує не менше 25 циклів швидкого розігрівання до 700°C і охолодження до комнатної температури без розтріскування, тобто стійкий до термоударів.

Приклад 2. Суміш оксидів кальція і Марганця з атомним відношенням 1:1 піддають механохімічній активації, прогартовують при 800°C. До одержаного порошку додають каолін, розчин азотної кислоти, поліетиленоксид. Загальна вологість пасти 24%. Формують блоки сіткової структури, висушують і прогартовують. Склад каталізатора, мас. %:  $\text{CaMnO}_{2.95}$ -60,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -30,  $\text{SiO}_2$ -10. Каталізатор витримує не менше 25 циклів розігрівання-охолодження.

Приклад 3. Суміш карбонатів кальція, лантана і оксида заліза з атомним співвідношенням 0.5:0.5:1 піддають мехактивації, прогартовують при 800°C. До одержаного порошку  $\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{FeO}_{2.9}$  додають розчин оксинітрата цирконія, карбоксилметилцеллюлозу. Загальна вологість пасти 28%. Формують блоки сіткової структури, висушують і прогартовують. Склад каталізатора, мас. %:  $\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{FeO}_{2.9}$ -95,  $\text{ZrO}_2$ -5. Каталізатор стійкий до термоударів.

Приклад 4. Суміш гідроксидів кальція і заліза з атомним відношенням катионів 1:1 піддають механохімічній активації, після цього прогартовують при 600°C 4г. До одержаного порошку  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  додають псевдобеміт, азотну кислоту, алюмосилікатне волокно, воду до загальної вологості 28%. Формують блоки сіткової структури, висушують і прогартовують. Склад каталізатора, мас. %:  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ -70,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -25,  $\text{SiO}_2$ -5. Каталізатор стійкий до термоударів.

Приклад 5. Суміш оксидів кальція, лантана і кобальта з атомним співвідношенням катионів 0.2:0.8:1 піддають механічній активації, після цього прогартовують при 800°C. До одержаного порошку додають псевдобеміт, хромову кислоту, воду до загальної вологості 25%. Формують блоки сіткової структури, висушують, прогартовують. Склад каталізатора, мас. %:  $\text{Ca}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{CoO}_3$ -70,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -20,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -10. Каталізатор стійкий до термоударів.

Приклад 6. Суміш карбоната кальція, оксида марганця і оксида заліза піддають активації з атомним співвідношенням катионів 1:0.4:0.6, після цього прогартовують при 700°C. До одержаного порошку додають псевдобеміт, азотну кислоту, воду, каолін до загальної вологості 24%. Формують блоки сіткової структури, висушують і прогартовують. Склад каталізатора, мас. %:  $\text{CaMn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_3$ -70,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -25,  $\text{SiO}_2$ -5. Каталізатор стійкий до термоударів.

Приклад 7. Суміш оксидів кальція і кобальта піддають механохімічній активації, після цього прогартовують при 600°C. До одержаного порошку у змішувачі додають хромову кислоту і гліцерин до утворення формуємої пасти. Формують блоки, висушують і прогартовують. Склад каталізатора, мас. %:  $\text{CaCoO}_{2.97}$  - 90,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  - 10. Каталізатор стійкий до термоударів.

Приклад 8. Суміш карбонатів кальція, лантана і нікеля піддають механохімічній активації, після цього прогартовують при 800°C. До одержаного порошку додають псевдобеміт, розчин уксусної кислоти, алюмосилікатне волокно. Пасту з вологістю 26% формують у вигляді мікроблоків. Каталізатор висушують, прогартовують. Склад каталізатора, мас. %:  $\text{Ca}_{0.4}\text{La}_{0.6}\text{NiO}_3$ -50,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -45,  $\text{SiO}_2$ -5. Каталізатор стійкий до термоударів.

Приклад 9. 80г оксида заліза, 40г гідроксида алюмінію і 2г алюмосилікатного волокна змішують у змішувачі з 25мл води, 8мл концентрованої азотної кислоти і 2мл етиленгліколя до утворення пластичної пасти, яку формують способом екструзії у вигляді блоків з товщиною стінки 1 мм. Блоки пров'ялюють, потім піднімають температуру в сушильній шафі до 110°C і витримують до 24г. Висушені блоки прогартовують при 900°C 4 години. Склад каталізатора, мас. %:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -85,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -13,  $\text{SiO}_2$ -2. Каталізатор витримує 25 циклів розігрівання-охолодження.

Приклад 10. Каталізатор готують по аналогії з прикладом 9, але замість азотної кислоти використовують уксусну. Склад каталізатора, мас. %: оксид заліза - 80, оксид алюмінію - 18 і оксид кремнія - 2. Каталізатор витримує 25-30 циклів розігрівання-охолодження.

Приклад 11. Каталізатор одержують змішуванням 94г оксида заліза, 17г гідроксида алюмінію і 10г 10% розчину оксинітрата цирконія-стронція зі співвідношенням катионів цирконія і стронція 9:1. Додають воду і карбокси-метилцеллюлозу до утворення пластичної пасти, формують і прогартовують при 1000°C. Склад каталізатора, мас. %: оксид заліза - 94, оксид алюмінію - 5 і оксид цирконія-стронція -1. Каталізатор витримує не менше 15 циклів розігрівання-охолодження.

Приклад 12. Каталізатор одержують змішуванням 75г оксида заліза, 10г оксидів РЗЕ, мас. % (оксид лантана - 30-33, оксид церія - 45-55, оксид празеодіму - 5-6, оксид неодіму - 10-13, оксид самарія - 1-2, інші лантановіди - не більше 1) і 50г гідроксида алюмінію з додаванням 10мл азотної кислоти, 1г поліетиленоксида і води до утворення пластичної пасти, формують і прогартовують при 1100°C. Склад каталізатора, мас. %: оксид заліза - 75, суміш оксидів РЗЕ - 10 і оксид алюмінію - 15. Каталізатор витримує 20 циклів розігрівання-охолодження.

Приклад 13. По аналогії з прикладом 9, але замість азотної кислоти використовують 10% розчин оксинітрата цирконія-стронція з співвідношенням катионів 9:1. Прогартовують при 1000°C. Склад каталізатора, мас. %: оксид заліза - 84, оксид алюмінію - 13, оксид кремнія - 2 і оксид цирконія-стронція - 1. Каталізатор витримує не менше 32 циклів розігрівання-охолодження.

Приклад 14. 80г оксида заліза змішують з 30г гідроксида алюмінію, 5г суміші оксидів РЗЕ, 5г алюмосилікатного волокна, 20мл води, 8 мл азотної кислоти, 2мл етиленгліколя, формують блоки, висушують, Прогартовують при 900°C. Склад каталізатора, мас. %: оксид заліза - 80, оксид алюмінію - 10, оксиди РЗЕ - 5, оксид кремнія - 5.

Каталізатор витримує 25 циклів розігрівання-охолодження.

Перевірка стійкості каталізаторів до тривалої роботи в промислових умовах на протязі трьох місяців показала, що каталізатор зберігає високий рівень активності і міцності. Крім того, розрахунки показують, що застосування оксидного каталізатора окислення аміаку регулярної структури в якості другого ступеня каталітичної системи дозволить зменшити вкладення і втрати платиноїдів на 30% і на 20% відповідно. Завдяки регулярній структурі, запропоновані каталізатори дозволяють в 2-3 рази знизити газодинамічний опір шару каталізатора у порівнянні з таблетованим оксидним каталізатором і, отже, енергетичні витрати на подання газу в реактор. Процес стає більш стійким, повністю відсутній проскок аміаку, що підвищує безпеку. Каталізатори стійкі до різних перепадів температур. Каталізатор, що пропонується, готують з доступної і дешевої сировини, без стоків.

Запропоновані каталізатори можуть знайти широке застосування в промисловості у виробництві азотної кислоти.

Таблица

Результати іспитів каталізаторів в реакції окислення аміаку

Каталитическая система (склад каталізатора)	Швидкість потоку, V, м/с	Температура гарячої зони, Т°С	Селективність, %NO
Приклад 1+Pt (Ca <sub>0.1</sub> La <sub>0.9</sub> MnO <sub>3</sub> -90%, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -8%, SiO <sub>2</sub> -2%).	1.25	900	95.6
	1.25	940	92.5
	2.26	900	92.1
Приклад 2+Pt (CaMnO <sub>2.95</sub> -60%, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -30%, SiO <sub>2</sub> -10%).	1.25	900	94.6
Приклад 3+Pt (Ca <sub>0.5</sub> La <sub>0.5</sub> FeO <sub>2.9</sub> -95%, ZrO <sub>2</sub> -5%).	1.25	900	92.5
	1.72	900	94.4
Приклад 4+Pt (Ca <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -70%, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -25%, SiO <sub>2</sub> -5%).	1.25	940	93.2
	2.20	900	92.1
Приклад 5+Pt (Ca <sub>0.2</sub> La <sub>0.8</sub> CoO <sub>3</sub> -70%, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20%, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10%).	1.25	920	91.7
	2.26	900	91.6
Приклад 6 +Pt (CaMn <sub>0.4</sub> Fe <sub>0.6</sub> O <sub>3</sub> -70%, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -25%, SiO <sub>2</sub> -5%).	2.26	900	93.1
Приклад 7 +Pt (CaCoO <sub>2.97</sub> -90%, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10%).	2.26	900	91.0
Приклад 8 +Pt (Ca <sub>0.4</sub> La <sub>0.6</sub> NiO <sub>3</sub> -50%, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -45%, SiO <sub>2</sub> -5%).	2.26	900	90.7
Приклад 9+Pt (85%Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 13%, 2%SiO <sub>2</sub> )	1.25	900	95.8
	0.85	950	96.3
	1.72	915	96.9
Приклад 9	1.25	950	82.8
	0.85	940	82.8
Приклад 10 (80%Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 18%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 2%SiO <sub>2</sub> )	1.25	935	77.7
	0.85	925	77.9
Приклад 10+Pt	1.25	920	94.5
	1.72	930	94.9
	2.25	920	93.3
Приклад 11 (94%Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 5%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 1%ZrO <sub>2</sub> )	1.25	920	81.5
	1.72	940	80.5
	0.85	920	85.4
	2.25	880	80.6
Приклад 11 +Pt	1.25	920	94.1
	1.72	900	95.2
Приклад 12+Pt	1.25	920	94.5
	1.72	900	95.2
	1.72	950	91.3/94.5
Приклад 12 (75%Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 10% оксиди P3E, 15% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	1.25	910	64.9
	0.85	1000	53.3
Приклад 13+Pt (84%Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 13%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 2%SiO <sub>2</sub> 1%ZrO <sub>2</sub> )	1.25	900	97
	1.25	880	97
	1.72	900	95.2

Приклад 13	1.25	920	47
	0.85	900	56
Приклад 14+Pt (80%Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 10%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 5%SiO <sub>2</sub> , 5% оксидів РЗЕ)	1.25	900	82.5
	1.72	920	96.1
	2.25	900	91.4