

Масалітіна Н.Ю.

старший викладач;

Савенков А.С.

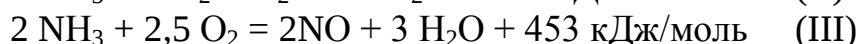
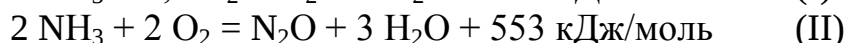
професор,

*Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»*

СЕ-ВМІСТНІ ОКСИДНІ СКЛАДНІ КАТАЛІТИЧНІ КОМПОЗИЦІЇ – ПЕРСПЕКТИВНІ СИСТЕМИ СЕЛЕКТИВНОГО ОКИСНЕННЯ АМОНІАКУ ДО НІТРОГЕН (I) ОКСИДУ

Практичний інтерес до нітроген (I) оксиду як ефективному окислювачу перевищує 7 млн. тонн в рік, у зв'язку з перспективністю використання N_2O в нових технологіях отримання метанолу по новому методу $CH_4 + N_2O \rightarrow CH_3OH + N_2$; прямого окислення бензолу у фенол ($C_6H_6 + N_2O \rightarrow C_6H_5OH + N_2$) – AlPhOx процес (спільно з фірмою Solutia, США), що забезпечує вихід фенолу 98% як реальна альтернатива промислового багатостадійного кумольного процесу. Ці прогресивні технології представляють великий інтерес, оскільки попит на фенол продовжує стабільно рости, а світове споживання CH_3OH на 2014 рік склало 71 млн. т, і до 2018 року зростання споживання CH_3OH , ймовірно, досягне 92 млн. т.

Проте розвиток каталітичних процесів селективного окислення вуглеводнів закисом азоту поставив нову задачу – створення процесів отримання N_2O з одиничною потужністю на порядок більшою, ніж установки одиничної потужності в декілька тисяч тонн в рік, які базуються на термічному розкладанні нітрит-нітратних солей. Подальше збільшення потужності таких установок практично неможливо внаслідок високої вибухонебезпечності процесу. Найбільш перспективним напрямом створення таких процесів є каталітичне низькотемпературне окислення амоніаку киснем до N_2O . Окислення амоніаку у присутності каталізаторів може перебігати з утворенням N_2 , N_2O і NO по наступних трьох основних реакціях:



Отримання цільового продукту залежить як від природи каталізатора, так і умов проведення процесу. Окрім високої активності каталізатори повинні задовольняти наступним вимогам: забезпечення високої селективності по N_2O і низької селективності по NO у всьому температурному інтервалі здійснення процесу окислення амоніаку; ефективність роботи в умовах, коли реакційна суміш містить кисень в кількості близькій, або нижче стехіометрично необхідного; високий ступінь використання активного компоненту; висока механічна та термічна міцність.

Як правило, відомі каталізатори не задовольняють всієї сукупності вказаних вище вимог. В результаті опрацювання патентної і науково-технічної літератури зроблено висновок про доцільність і перспективність застосування принципово нового підходу до проведення процесу отримання N_2O – у висхідному потоці каталізатора, що зумовило необхідність розробки високоселективного каталізатора підвищеної механічної міцності і термічної стійкості при високій питомій поверхні та пористій структурі.

Для розробки технології селективного каталізатора низькотемпературного окислення аміаку до N_2O нами проведені дослідження по розробці ефективного каталізатора; визначенню фізико-хімічних і каталітичних властивостей, зв'язку між складом, структурою і функціональними характеристиками; вибору технологічних умов, при яких його селективність по N_2O максимальна, а по NO мінімальна. На підставі літературних даних і власних досліджень встановлено, що манган оксид грає визначальну роль в активності і селективності розробленого каталізатора, проте введення добавок-промоторів дозволяє значно підвищити як селективність, так і поліпшити структурно-механічні властивості. Унікальність SeO_2 виражається в тому, що він збільшує термічну стабільність каталізатора, будучи промотором текстури, забезпечує стабільну роботу каталізатора під час коливань складу аміачно-повітряної суміші, при зміні вмісту кисню в суміші, накопичуючи кисень і звільняючи його з ґратки, завдяки здатності швидко міняти ступінь окислення від +4 до +3 і назад. Оксид SeO_2 характеризується термостійкістю, високою температурою плавлення, високою реакційноздатністю та доступністю, що робить його відмінним промотором текстури. оксиди Mn , Cu і Bi утворюють тверді розчини, що характеризуються високою рухливістю кисню кристалічної ґратки і високою оксигеновою ємністю, підвищеною механічною міцністю і термічною стійкістю. Фазовий склад, рухливість іонів кисню залежать від дисперсності оксидів і дефектності їх структури, що у свою чергу визначається умовами синтезу.

Особливий інтерес представляють методи, що дозволяють синтезувати мезопористі (2–50 нм) змішані оксиди з розміром частинок в нанодіапазоні, до 100 нм. При таких малих розмірах починають виявлятися, так звані розмірні ефекти, що приводять до зміни фізико-хімічних властивостей матеріалу, оскільки збільшується доля поверхневих атомів і зростає роль поверхневої енергії наночастинок. Перспективним методом отримання каталітичних композицій є золь-гель метод. Можливість зміни умов синтезу і подальшої термообробки дозволяє отримувати матеріали із заданими властивостями (необхідного складу і пористої структури).

Мета роботи полягала в розробці способів синтезу і визначенні основних колоїдно-хімічних властивостей концентрованих агрегативно-стійких гідрозолів, частинки яких складаються з суміші оксидів. Для цього було розроблено модифікований метод синтезу агрегативно-стійких гідрозолів змішаних оксидів різного складу; встановлено вплив умов синтезу на фазовий склад і розмір частинок гідрозолів; визначено основні колоїдно-хімічні

властивості гідрозолів і чинники, що забезпечують їх агрегативну стійкість; отримано і випробувано зразки каталізаторів на основі синтезованих золів.

Суміші компонентів для отримання Се-вмістної складної оксидної композиції готували з водних розчинів нітратів Mn, Bi, Ce, Cu і моногідрата лимонної кислоти (H_4Cit) і поліетиленгліколю (ПЕГ) 20 000 як золеутворювача та структуроутворюючого агента. Молярне співвідношення лимонна кислота (H_4Cit): сумарна кількість катіонів (Mn, Bi, Cu, Ce) складає 3: 1, співвідношення поліетиленгліколю (ПЕГ): сумарна кількість катіонів (Mn, Bi, Cu, Ce) – 3: 1,5. Залежність параметрів і морфології поверхні кінцевого продукту від складу початкового розчину досліджували шляхом додавання двократного надлишку лимонної кислоти і видалення ПЕГ з реакційної суміші.

Фазоутворення включає декілька стадій: утворення золю; утворення гелю; отримання прекурсору, видалення розчинника при висушуванні; прожарювання прекурсору і формування продукту.

Фізико-хімічні дослідження показали, що утворення комплексів H_4Cit і металів перебігає миттєво (пряма лінія на хроматограмі), $pH = const$ в ході всього процесу, тобто значна швидкість комплексоутворення. У присутності ПЕГ пик лимонної кислоти відсутній, що говорить про її повну взаємодію з нітратами металів з утворенням цитратних комплексів. Результати віскозиметрії показали, що в системах без ПЕГ спостерігається закономірне збільшення в'язкості при додаванні надлишку H_4Cit . Наявність ПЕГ сприяє збільшенню швидкості гелеутворення до середини процесу термічної обробки. Час дозрівання гелю впливає на морфологію кінцевого продукту – із збільшенням часу старіння гелю спостерігається тенденція до зменшення розміру частинок.

Для вибору параметрів технології каталізатора були проведені дослідження процесу термічного розкладання прекурсорів і отриманих оксидів, а також їх композицій. Ідентифікація кінцевого продукту виконана за допомогою РФА. Встановлено, що чим більше іонів Cu і Mn проникає в кристалічну ґратку оксиду Церію, тим менше параметр кристалічної решітки, і тим більше стабільність твердого розчину Mn-Bi-Cu-Ce-O, що утворився. Концентрація оксигенових вакансій і мобільність адсорбованого кисню повинні підвищуватися при деформаціях кристалічної ґратки SeO_2 , що призводить до посилення окислювально-відновних властивостей змішаних оксидів металів. Тому існування стабільного твердого розчину і наявність синергетичного ефекту в змішаних оксидних каталітичних композиціях в результаті підвищення концентрації поверхневого адсорбованого кисню і мобільності активного кисню є, можливо, причинами високої каталітичної активності каталізатору Mn-Bi-Ce- Cu-O.

Каталізатор, що показав найвищу селективність по N_2O , був вибраний для подальших досліджень. Дослідження кінетики процесу у висхідному потоці каталізатора проводилося на укрупненій лабораторній установці (0,1–0,6 МПа, $T = 340\text{--}370^\circ C$ $C_{NH_3} = 5\text{--}6\%$). Встановлено, що збільшення концентрації кисню приводить до зростання швидкості окислення NH_3 . При цьому швидкості утворення N_2 і N_2O збільшуються, а швидкість утворення NO знижується, що

приводить до збільшення селективності по N_2O . Збільшення концентрації NH_3 приводить до зростання швидкості його окислення. Оскільки енергії активації утворення зростають у ряді N_2 , N_2O і NO , тому селективність по N_2O зростає із підвищенням температури. Швидкість утворення N_2 збільшується різкіше, ніж швидкість утворення N_2O , що призводить до зниження селективності по N_2O . Збільшення концентрації води знижує швидкість окислення NH_3 і збільшує селективність по N_2O . Визначені умови, при яких вихід цільового продукту максимальний: високі концентрації кисню і води і низька концентрація амоніаку, температурний діапазон 330–350°C.

На основі комплексних досліджень різних оксидів металів, 2х, 3х і 4х-компонентних композицій (досліджено більше 20 каталітичних композицій різного складу) розроблений каталізатор, який характеризується високою селективністю по N_2O (92,5–93,5%) і низькою селективністю по NO , не вище 0,1%, при 330–350°C. Таким чином, проведені дослідження дозволили запропонувати нову рецептуру і нову технологію каталізатора окислення амоніаку до N_2O .

Список використаних джерел:

1. Масалітіна Н. Ю. Нітроген (I) оксид. Дослідження процесу одержання шляхом низькотемпературного окиснення аміаку / Масалітіна Н. Ю., Савенков А. С., Близнюк О. М., Огурцов О. М. // Хімічна промисловість України. – 2014. – № 5 (124). – С. 54–58.
2. Масалітіна Н. Ю. Вплив складу і структури прекурсору на каталітичні властивості Се-вмістних каталізаторів низькотемпературного окиснення аміаку до закису азоту (N_2O) / Масалітіна Н. Ю., Савенков А. С. / в кн. Матеріали Всеукраїнської наукової конференції «Наукова Україна», 25 травня 2015 р., Дніпропетровськ Компанія SeKum Software, Україна, Дніпропетровськ – С. 391–394.

Назарова С.А.

*кандидат экономических наук,
Харьковский национальный экономический университет
имени Семена Кузнеця*

ПРОЕКТИРОВАНИЕ СИСТЕМЫ ПОДДЕРЖКИ ПРИНЯТИЯ РЕШЕНИЙ ПО ВЫБОРУ ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ДЛЯ ВЕРСТКИ ИЗДАНИЯ

Верстка (это процедура формирования страниц (полос) издания с помощью компоновки текстовой и графической информации на этих страницах [1]) изданий является наиболее трудоемким процессом этапа допечатной обработки издания и может занимать до 80% длительности всего процесса производства полиграфической продукции.