

С.О. Соловійов, П.І. Кирієнко, Н.О. Попович, О.В. Ларіна

Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України,
просп. Науки, 31, Київ, 03028, Україна,
+380 44 525 6670, +380 44 525 6590, soloviev@inphyschem-nas.kiev.ua

РОЗРОБКА КАТАЛІЗАТОРІВ ДЛЯ ЗНЕШКОДЖЕННЯ ТОКСИЧНИХ ОКСИДІВ АЗОТУ В ГАЗОВИХ ВИКИДАХ ВИРОБНИЦТВА АЗОТНОЇ КИСЛОТИ



Вступ. Зниження рівня викидів оксидів азоту (NO_x) промисловими підприємствами залишається однією з важливих проблем захисту навколишнього середовища. Основним способом знешкодження викидів NO_x є процес селективного каталітичного відновлення (СКВ), ефективність якого визначається активністю каталізаторів, які потребують вдосконалення.

Проблематика. СКВ NO_x амоніаком з використанням каталізатора АВК-10 є основним способом знешкодження токсичних сполук NO_x у газових викидах підприємств азотної промисловості. Зазначений каталізатор містить в своєму складі токсичний ванадій і за рівнем очистки від NO_x та розкладання залишкового NH_3 не відповідає сучасним санітарним вимогам. Отже, важливим є розроблення та апробація технології виготовлення безванадієвих каталізаторів для зазначеного процесу.

Мета. Розробка та впровадження технологічних засад виготовлення високоактивного алюмо-мідно-цинкового (АМЦ) каталізатора СКВ NO_x для знешкодження викидів при виробництві азотної кислоти.

Матеріали й методи. АМЦ каталізатори готували шляхом просочення гранул $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (марки А-1) розчинами нітратів міді та цинку. Активність каталізаторів визначали в оснащній газоаналізатором установці проточного типу.

Результати. Розроблено технологію приготування нанофазних АМЦ каталізаторів із «скоринковою» структурою активного шару для СКВ NO_x в газових викидах виробництва азотної кислоти, яка забезпечує локалізацію оксиду міді в приповерхневому шарі гранули-носія, що обумовлює вищу активність, порівняно з існуючими каталізаторами.

Висновки. Відпрацьовано технологічний процес виготовлення розробленого АМЦ каталізатора в умовах Товариство з додатковою відповідальністю «Каталізатор», м. Кам'янське (Дніпропетровська обл.). Випробування на дослідно-промисловій установці на діючому агрегаті неконцентрованої азотної кислоти холдингу «Ostchem» показали, що розроблений каталізатор забезпечує зниження залишкових оксидів азоту в очищеному газі до рівня 0,001–0,002 % об. і практично повну відсутність амоніаку.

Ключові слова: оксиди азоту, селективне каталітичне відновлення, оксидний алюмо-мідно-цинковий каталізатор, оксид міді.

Зниження рівня забруднення атмосфери токсичними викидами промисловості й транспорту залишається однією з найбільш важливих проблем захисту навколишнього середовища, про що свідчить введення в країнах Європейського Союзу (ЄС) і Європейської економічної зони (ЄЕЗ) жорстких вимог до скла-

ду викидів. Нові стандарти щодо рівня забруднення атмосферного повітря (рішення Комісії ЄС 2017/1442), які значно посилюють обмеження вмісту шкідливих речовин, повинні бути впроваджені до 2021 року. Для успішної євроінтеграції в Україні на законодавчому рівні повинні бути посилені вимоги до рівня викидів токсичних газів в атмосферу. Розробка вітчизняних каталітичних систем нового по-

коління дозволить забезпечити необхідний рівень очистки викидних газів підприємств, зробити їх відповідними європейським стандартам та створити наукоємні виробництва.

Виробництво азотної кислоти є багатотонажним процесом хімічної промисловості та охоплює стадії окиснення амоніаку повітрям на платиновому катализаторі до NO та подальше його окиснення до NO₂ при охолодженні. Отриманий технологічний газ адсорбують водою в кисневмісному середовищі, в результаті чого утворюється азотна кислота. Оскільки одна з трьох молекул NO₂, що беруть участь у процесі утворення азотної кислоти, знову відновлюється до NO, важко досягти повного перетворення оксидів азоту в кислоту, що, в свою чергу, спричиняє необхідність знешкодження залишкових оксидів азоту [1].

Відомо різні методи очищення нітрозних газів від оксидів азоту, проте в промисловості широкого поширення набули абсорбційні та каталітичні методи. Абсорбційні методи базуються на взаємодії оксидів азоту з водними розчинами лугів. Утворені при цьому азотистокислі солі використовують в промисловості й сільському господарстві. Недоліком зазначених методів є низький ступінь очищення газів, який не відповідає санітарним нормам викидів оксидів азоту в атмосферу, необхідність використання великогабаритного виробничого обладнання, а також додаткові технологічні та транспортні витрати на переробку отриманих розчинів. У зв'язку з цим, в промислових масштабах використовують переважно каталітичні методи знешкодження оксидів азоту. На практиці доцільно застосовувати газ-відновники й катализатори з нижчою температурою запалювання. Це дозволяє збільшити вміст кисню у вихідній газовій суміші та здійснювати процес в одну стадію. Вищий ступінь відновлення оксидів азоту до азоту досягається при відсутності в газовій суміші кисню, який вступає в реакцію з відновником.

Селективне каталітичне відновлення (СКВ) оксидів азоту за високого надлишку кисню з

використанням як відновника азотовмісних сполук (NH₃, (NH₂)₂CO) — це ефективний та екологічно прийнятний спосіб знешкодження NO_x у газових викидах підприємств азотної промисловості, вантажних автомобілів та дизель-електричних агрегатів. Особливістю цієї реакції є додавання амоніаку в кількості, близькій до стехіометричної, достатній для повного перетворення NO_x. Процес СКВ використовують протягом кількох десятиліть для зменшення вмісту оксидів азоту у викидах промислових підприємств та електростанцій [1].

На сьогодні в Україні для відновлення оксидів азоту у викидних газах дизель-генераторів використовують блокові катализатори закордонного виробництва — оксидні (VWAl, VWTi, CeWTi, MnWTi) або цеолітні (мідь-, залізо- або кобальтвмісні цеоліти, нанесені на матриці із кордієриту) [2]. Технологія виготовлення цих катализаторів є інтелектуальною власністю компаній-виробників та становить значну частку в доданій вартості на їх продукцію.

Для очистки викидів підприємств з виробництва азотної кислоти шляхом СКВ амоніаком у промисловому масштабі застосовують гранульований алюмо-ванадієвий катализатор (АВК-10), розроблений та введений в експлуатацію за часів СРСР. Його недоліками є використання високотоксичних, дефіцитних і дорогавартісних сполук ванадію та недостатня каталітична активність в розкладанні/спалюванні залишкового амоніаку.

Світовою науковою спільнотою ведуться дослідження щодо заміни ванадію як основного компонента катализаторів процесу СКВ NO_x амоніаком на інші менш токсичні речовини. Значний інтерес викликає використання металовмісних цеолітів, зокрема Cu-, Fe-, Co-VEA [1, 3]. Широко досліджено активність, селективність та термічну стійкість Fe-, Cu-обмінних цеолітів — комерційних катализаторів для нейтралізації NO_x у викидах дизельних двигунів [4]. Поряд з основними перевагами (висока активність, селективність) цеолітні катализатори мають ряд суттєвих недоліків (ви-

сока вартість, відсутність виробництва цеоліту ВЕА в Україні, особливості формування масивних каталізаторів та складності їх використання на діючих промислових агрегатах, які перешкоджають їх використанню на вітчизняних підприємствах).

Перспективними для практичного використання є комбінації оксидів церію, вольфраму, заліза, мангану тощо [4]. Каталізатори на основі церію можуть бути альтернативою традиційним каталізаторам $V_2O_5-WO_3(MoO_3)/TiO_2$ у процесах очистки викидів стаціонарних джерел енергії через їх нетоксичність та високу накопичувальну здатність по кисню в процесі СКВ NO_x амоніаком [5, 6]. Серед різноманітних композиційних оксидних каталізаторів на основі церію, каталізатори CeO_2-WO_3 та CeO_2-MoO_3 мають кращі показники, зокрема високу активність та селективність (близько 100 % по N_2), ширший робочий діапазон температур (250–400 °С) та вищу стійкість до дії H_2O та SO_2 [7].

Актуальним завданням також є заміна процесу високотемпературного відновлення оксидів азоту метаном на паладійвмісному каталізаторі АПК-2, який використовується для очистки викидних газів багатотоннажних агрегатів АК-72 вітчизняних підприємств з виробництва азотної кислоти, на процес селективного відновлення амоніаку. На діючих агрегатах УКЛ-7 знешкодження оксидів азоту відбувається в процесі селективного відновлення аміаком на ванадійвмісному каталізаторі (АВК-10) (12–15 % мас. оксиду ванадію, 1,0 % оксиду марганцю на $\gamma-Al_2O_3$). Однак, у зв'язку з токсичністю каталізатора АВК-10 і недостатнім рівнем очистки викидних газів виникає необхідність його заміни на екологічно безпечніший, дешевший та ефективніший каталізатор.

Товариству з додатковою відповідальністю «Каталізатор» запропоновано для використання в умовах діючого виробництва алюмо-мідно-цинковий (АМЦ) каталізатор, який не містить високотоксичних компонентів. Однак

високий ступінь відновлення оксидів азоту та доокиснення залишкового амоніаку досягається лише за високого вмісту оксиду міді (близько 14 % мас.), що суттєво впливає на його вартість і, відповідно, конкурентоздатність на ринку.

Метою роботи була розробка та впровадження технологічних засад виготовлення каталізаторів $CuO-ZnO/Al_2O_3$ для селективного відновлення оксидів азоту амоніаком, які характеризуються вищою активністю, селективністю і нижчим вмістом високовартісних компонентів порівняно з вітчизняними й закордонними аналогами.

Алюмо-мідно-цинкові каталізатори готували шляхом просочення гранул оксиду алюмінію $\gamma-Al_2O_3$ (марки А-1) розчинами нітратів міді та цинку по вологоємності. Модифіковані каталізатори готували з використанням розчинів нітратів заліза, марганцю, церію чи оксихлориду цирконію. АМЦ каталізатори «скоринкового» типу готували просоченням гранул оксиду алюмінію зазначеними розчинами з додаванням амоніаку в кількості, яка забезпечувала гідроліз солей лише у приповерхневому шарі носія. Надалі зразки витримували при кімнатній температурі, висушували при 110–120 °С та прожарювали при 400–750 °С. Вміст компонентів у складі каталізаторів наведено в перерахунку на оксиди.

Визначення фазового складу зразків каталізаторів здійснювали методом рентгенофазового аналізу (РФА). Дифрактограми отримували з використанням дифрактометра *BRUKER AXS GmbH D8 ADVANCE* (Німеччина) в монохроматизованому (нікелевий фільтр) CuK_α -випромінюванні.

Мікроаналіз (напівкількісне локальне визначення хімічного складу в точках діаметром 10 мкм) та картування розподілу визначених елементів поверхні зразків виконували методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДРС) з використанням приставки *Bruker* (Німеччина) до мікроскопа з емісійним скануванням високої роздільної здатності

фірми *Tescan* (Чеська Республіка). Зразки готували шляхом нанесення розтертого каталізатора на клейку вуглецевмісну підкладку.

Дослідження валентного стану активних компонентів каталізаторів здійснювали методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФЕС). Джерело монохроматизованого рентгенівського випромінювання — AlK_{α} (1486,6 еВ), внутрішній стандарт — значення енергії смуги електронів $C 1s$ (284,7 еВ). Зразки готували шляхом нанесення розтертого ка-

талізатора на індієву фольгу з наступним його втисненням.

Каталітичні властивості досліджували в кварцовому реакторі проточного типу, в який завантажували 1,6 см³ каталізатора (гранули діаметром 2–3 мм). Склад реакційної суміші: NO — 0,15 %, NH_3 — 0,195 %, O_2 — 5 %, решта — аргон та азот. Швидкість потоку газової суміші становила 400 см³/хв, об'ємна швидкість — 15000 год⁻¹ (об'ємна швидкість у виробничих умовах — близько 7500 год⁻¹). Аналіз вихід-

Таблиця 1

Активність АМЦ каталізатора та зразків каталізаторів $CuO-ZnO/Al_2O_3$ за об'ємної швидкості 15000 год⁻¹

№	Каталізатор	Т, °С	Конверсія	
			NO , %	NH_3 , %
1	Промисловий АМЦ (14 % CuO -4 % ZnO/Al_2O_3)	300	91,3	83,6
		330	91,4	95,6
2	10 % CuO -5 % ZnO/Al_2O_3 (650 °С) ¹	300	90,2	77,6
		330	91,6	87,7
3	12 % CuO -5 % ZnO/Al_2O_3 (650 °С)	310	91,7	90,4
		330	92,3	92,3
4	14 % CuO -5 % ZnO/Al_2O_3 (650 °С)	305	94,1	97,2
		330	92,0	98,0
5	10 % CuO -5 % ZnO/Al_2O_3 (750 °С)	310	93,5	90,5
		330	94,4	95,3
6	14 % CuO -5 % ZnO/Al_2O_3 (750 °С)	310	95,0	98,8
		330	92,0	98,0
7	14 % CuO -5 % ZnO/Al_2O_3 ($Al(OH)_3$ /750 °С)	310	97,0	86,7
		330	96,9	94,3
8	1 % Fe_3O_4 /12 % CuO -5 % ZnO/Al_2O_3 (650 °С)	300	95,9	84,7
		330	96,4	97,0
9	1 % Mn_3O_4 /12 % CuO -5 % ZnO/Al_2O_3 (650 °С)	300	95,4	85,6
		330	95,5	96,4
10	1 % CeO_2 /12 % CuO -5 % ZnO/Al_2O_3 (650 °С)	300	94,4	88,0
		330	94,4	97,5
11	1 % ZrO_2 /12 % CuO -5 % ZnO/Al_2O_3 (650 °С)	300	93,9	87,5
		330	93,7	98,1
12	10 % $CuO-ZnO/Al_2O_3$ (0,5 мас.% NH_4OH) ²	300	94,4	85,4
		330	94,5	97,4
13	10 % $CuO-ZnO/Al_2O_3$ (1,0 мас.% NH_4OH) ³	300	91,1	82,2
		330	91,8	93,7
14	10 % $CuO-ZnO/Al_2O_3$ (1,2 мас.% NH_4OH) ³	300	93,7	81,0
		330	94,0	94,5

¹ Температура прожарювання каталізатора. ² Одночасне просочення розчинами нітратів цинку та міді у присутності гідрату амоніаку. ³ Послідовне просочення розчином нітрату цинку з наступним прожарюванням та розчином нітрату міді у присутності гідрату амоніаку.

ної суміші та продуктів реакції виконували з використанням газоаналізатора АНКІТ-410 («Аналитприбор», Росія), обладнаного електрхімічними комірками для вимірювання оксидів азоту (NO , NO_2 , ppm) та амоніаку (NH_3 , мг/м³).

Промисловий зразок каталізатора забезпечує перетворення оксидів азоту на рівні 98 % у виробничих умовах за об'ємної швидкості 7500 год⁻¹, а при дослідженні в лабораторних умовах за вищої об'ємної швидкості (15 000 год⁻¹) такі показники не досягаються внаслідок більш високого навантаження. Дослідження за таких умов дозволяють розширити шкалу оцінки відмінності активності розроблених АМЦ каталізаторів порівняно з промисловим. Результати лабораторних досліджень активності АМЦ каталізатора, який використовується у промисловості, та каталізаторів, розроблених під час виконання проекту, наведено в табл. 1.

Дослідження АМЦ каталізаторів з вмістом міді від 10 до 14 % мас. показало (таблиця 1, зразки 2–4), що при збільшенні вмісту Cu конверсія амоніаку зростає від 87,7 до 98 % при 330 °C, хоча при цьому майже не змінюється ступінь перетворення оксидів азоту. Встановлено, що на активність АМЦ каталізаторів значним чином впливає температура прожарювання останніх на стадії приготування. Так, підвищення температури прожарювання від 400 до 750 °C сприяє зростанню активності каталізатора: конверсія NO при загальній температурі 330 °C в присутності каталізатора складу 10 % CuO-5 % ZnO/Al₂O₃, прожареного при 650 °C, становить 91,6 %, при 750 °C – 94,4 %, а в присутності каталізатора з вмістом 14 % CuO-5 % ZnO/Al₂O₃, прожареного при 400 °C, конверсія становить 81 %, при 650–750 °C – 92 %.

На рис. 1 наведено дифрактограми зразків каталізаторів складу 14 % CuO-5 % ZnO/Al₂O₃, прожарених за різних температур. З підвищенням температури термообробки зростає ступінь кристалічності компонентів. Рефлекси, характерні для CuO (35,4, 38,7 °C), спостеріга-

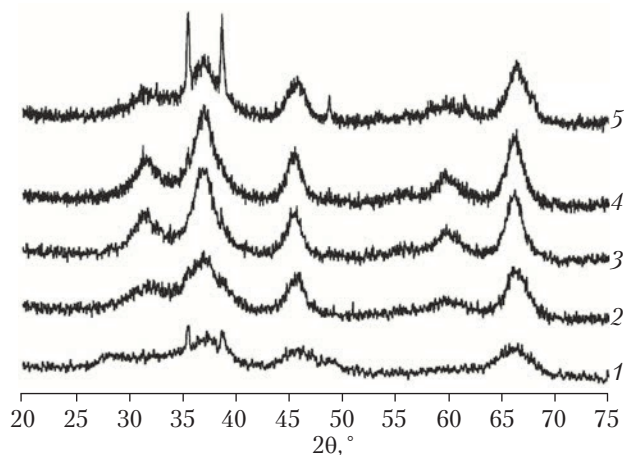


Рис. 1. Дифрактограми каталізатора 14 % CuO-5 % ZnO/Al₂O₃, прожареного при різних температурах (1 – 400 °C; 2 – 650 °C; 3 – 750 °C; 4 – 750 °C (фракція 2–3 мм, просочена Al₂O₃) та промислового каталізатора (5), прожареного при 650 °C)

ються лише для зразку, прожареного при 400 °C. У решти рефлекси, характерні для оксиду міді, не спостерігаються, натомість зростає інтенсивність рефлексів, характерних для алюмініатів міді та цинку. Однак, у випадку промислового каталізатора спостерігається формування значної кількості CuO (рефлекси при 35,4, 38,7 °C), таким чином частина міді нерівномірно контактує з поверхнею оксиду алюмінію без утворення алюмінату міді.

Відповідно до результатів аналізу складу поверхні каталізаторів, який виконано методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (табл. 2), каталізатор 14 % CuO-5 % ZnO-Al₂O₃ та промисловий АМЦ каталізатор складу 14 % CuO-4 % ZnO-Al₂O₃ мають однаковий вміст елементів.

Аналіз Cu 2p та Zn 2p РФЕ-спектрів АМЦ каталізаторів (рис. 2) свідчать про те, що мідь та цинк у складі каталізатора знаходяться у ступені окиснення 2+, що співпадає з іншими даними [8–10]. Зменшення енергії зв'язку O 1s та Al 2p електронів для каталізаторів, виготовлених у лабораторних умовах, може вказувати на те, що на етапі приготування каталізатору відбувається утворення алюмінатів міді та цинку [11].

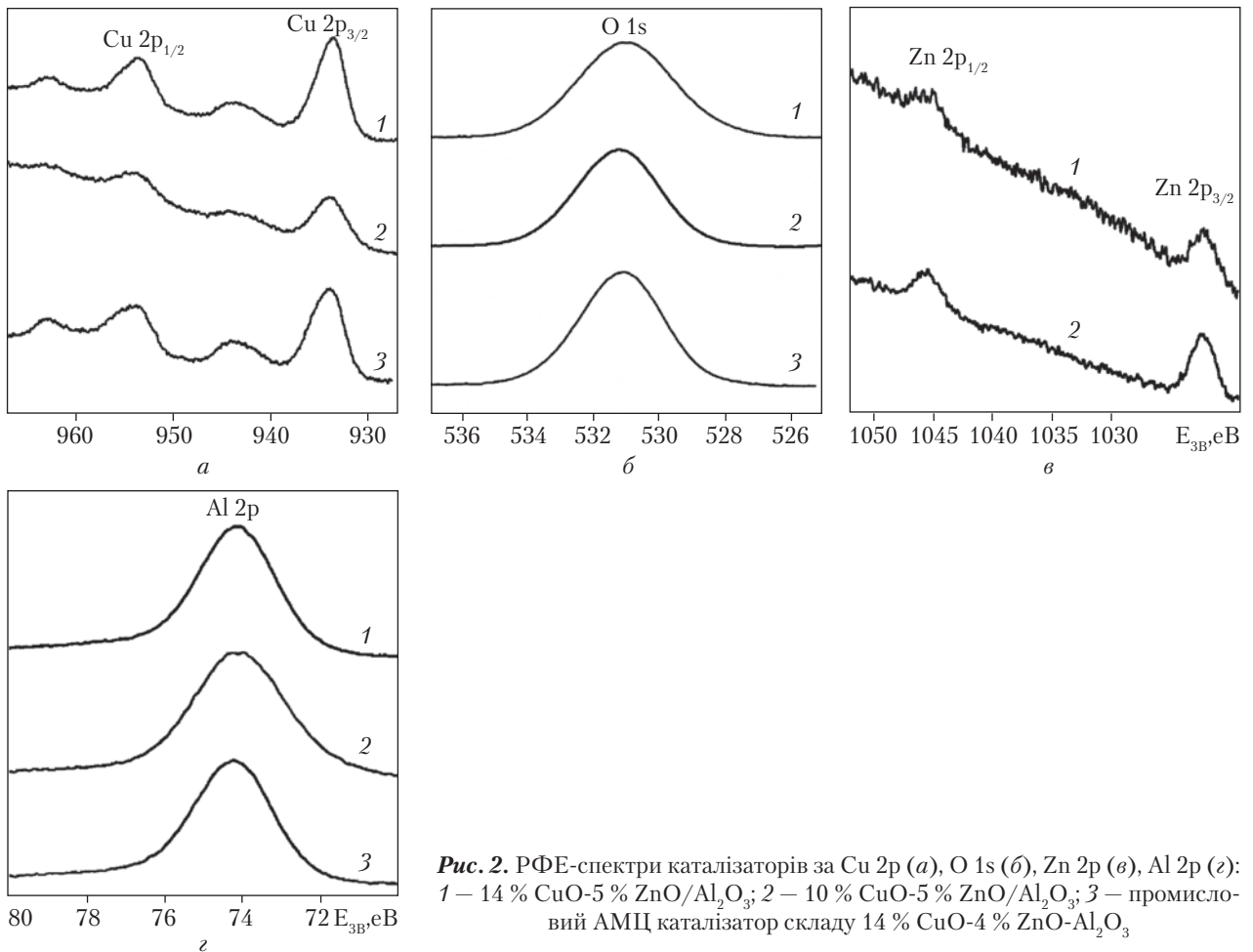


Рис. 2. РФЕ-спектри каталізаторів за Cu 2p (а), O 1s (б), Zn 2p (в), Al 2p (г): 1 – 14 % CuO-5 % ZnO/Al₂O₃; 2 – 10 % CuO-5 % ZnO/Al₂O₃; 3 – промисловий АМЦ каталізатор складу 14 % CuO-4 % ZnO-Al₂O₃

Таким чином, відмінність активності АМЦ каталізатора у виробничих і лабораторних умовах може бути обумовлена тим, що основна частина міді зосереджується в приповерхневому шарі каталізатора, який є найбільш доступним для перебігу каталітичної реакції.

Якщо для приготування каталізаторів використовували не носій А-1 (γ -Al₂O₃), а порошок гідроксиду алюмінію, то активність одержаних зразків була вищою, порівняно з тими, які приготовлені на основі екструдованих гранул γ -Al₂O₃ (табл. 1, зразок 7). Це може бути зумовлено більш рівномірним розподілом активних компонентів по об'єму каталізатора. Висока активність зразка, приготованого з використанням як джерела оксиду алюмінію Al(OH)₃, відкриває шлях до спрощення тех-

нології виготовлення АМЦ каталізатора, зокрема зменшення кількості стадій термічної обробки за рахунок уникнення прожарювання гідроксиду алюмінію з утворенням оксиду, оскільки в цьому випадку можлива екструзія гідроксиду сумісно з активними компонентами.

Підвищення активності АМЦ каталізатора можна досягти за рахунок введення до його складу модифікуючих добавок, зокрема оксидів заліза або мангану (табл. 1, зразки 8–11). Конверсія NO на таких каталізаторах вища не лише у порівнянні зі зразком, який містить таку ж кількість оксидів міді й цинку, а й зі зразком, що містить на 2 % більше CuO. Крім того, введення добавок оксидів заліза, мангану, церію та цирконію сприяє підвищенню

конверсії амоніаку порівняно зі зразком, який містить такий же вміст оксидів міді й цинку.

На основі виконаних досліджень АМЦ каталізаторів можна зробити висновок, що основна частина активного компоненту каталізатора має бути зосереджена в приповерхневому шарі. Тому подальші дослідження було зосереджено на зменшенні вмісту міді в складі каталізатора шляхом приготування каталізатора «скоринкового» типу, в якому активний компонент зосереджено у зовнішньої поверхні гранул. Результати досліджень «скоринкових» каталізаторів в процесі селективного каталітичного відновлення NO амоніаком (табл. 1) свідчать про те, що додавання гідрату амоніаку в розчин солей цинку та міді сприяє отриманню більш активних каталізаторів (зразок 12) порівняно зі зразками, просоченими водними розчинами (зразок 6). Варто зауважити, що особливий приріст активності каталізатора спостерігається стосовно перетворення амоніаку в процесі СКВ.

Додавання 0,5 % мас. гідрату амоніаку ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) у розчин для одночасного просочення розчинами солей цинку та міді є максимально допустимою величиною. Збільшення вмісту речовини в розчині призводить до випадання осаду гідроксиду цинку. При послідовному просоченні (спочатку розчином солі цинку (без амоніаку), а потім розчином нітрату міді) вміст амоніаку у розчині можна збільшити до 1,2 % мас. (зразок 14). Подальше збіль-

шення призводить до випадання осаду вже гідроксиду міді. Повне переведення гідроксиду міді в розчин аміаку міді досягається лише при додаванні значної кількості аміачної води, в результаті чого концентрація міді в розчині суттєво (або в декілька разів) знижується. Однак, варто зауважити, що лише при збільшенні вмісту амоніаку від 1,0 до 1,2 % (зразки 13 і 14) суттєво зростає активність каталізатора.

Одночасне просочення оксиду алюмінію солями цинку та міді дозволяє отримати більш активний каталізатор (зразок 12). Це може бути обумовлено синергетичною взаємодією сполук міді та цинку, яка досягається при одночасному рівномірному формуванні спільних оксидів.

На рис. 3 проілюстровано результати дослідження розподілу активних компонентів по діаметру гранули «скоринкового» каталізатора, приготованого при вмісті гідрату амоніаку в розчині для просочення 0,5 % мас. З наведених даних можна зробити висновок, що мідь знаходиться переважно у приповерхневому шарі гранули каталізатора.

Результати аналізу поверхневого шару завтовшки 1 мм АМЦ каталізатора, приготованого при вмісті гідрату амоніаку в розчині для просочення 0,5 % мас. (зразок 12), методом енергодисперсійної рентгенівської мікроскопії представлено в таблиці 3. Видно, що при нанесенні солей активних компонентів на гра-

Таблиця 2

Хімічний аналіз поверхні каталізаторів методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії

Каталізатор	Елемент	Вміст компоненту		
		Не нормалізований, % мас.	Нормалізований, % мас.	Нормалізований, % атом.
14 % CuO-5 % ZnO-Al ₂ O ₃	Cu	9,26	20,26	10,33
	Al	32,47	71,06	85,36
	Zn	3,97	8,68	4,30
Промисловий АМЦ (14 % CuO-4 % ZnO/Al ₂ O ₃)	Cu	9,38	20,14	10,25
	Al	33,26	71,38	85,56
	Zn	3,95	8,47	4,19

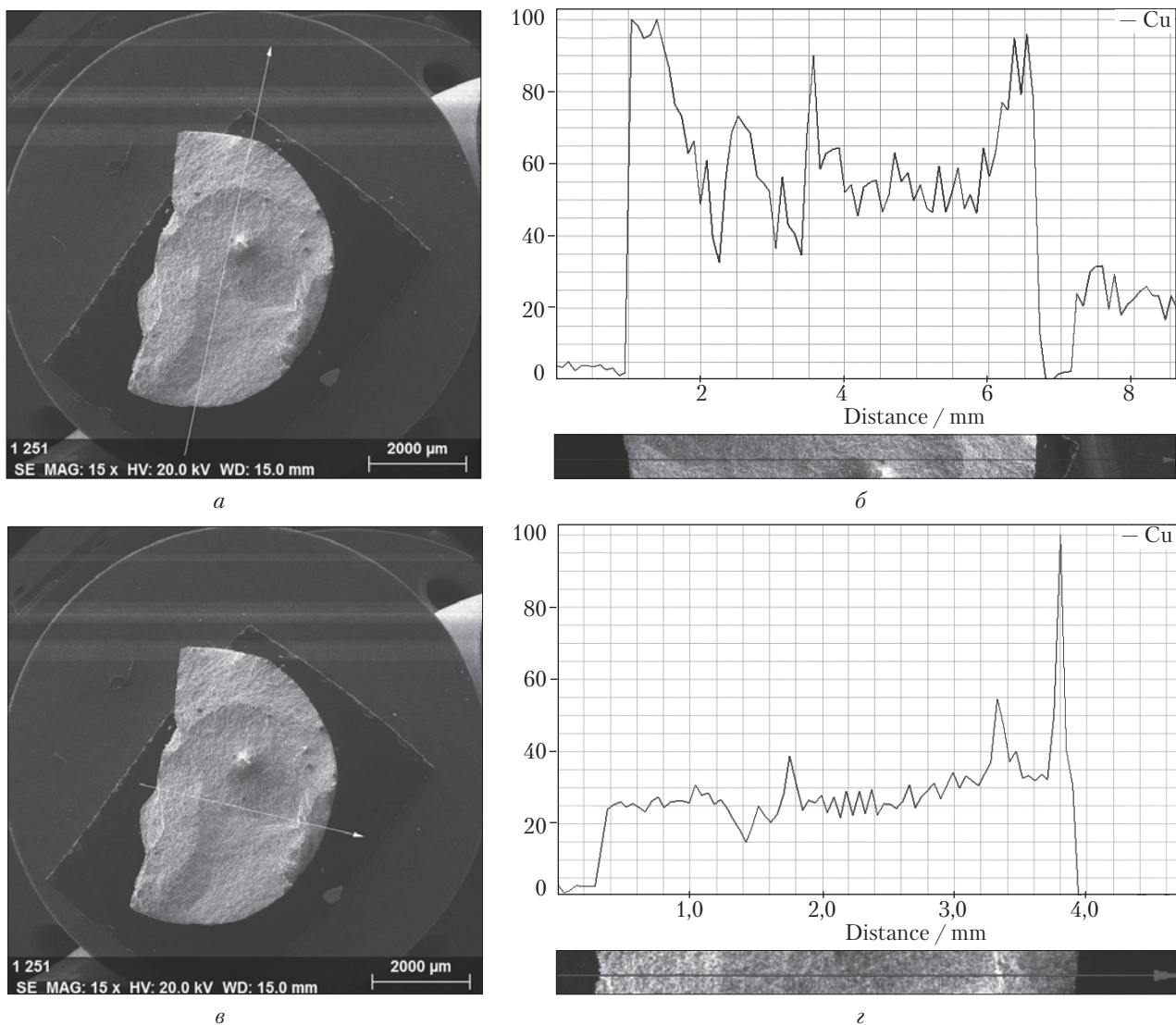


Рис. 3. Аналіз вмісту міді в АМЦ каталізаторі (10 % CuO-5 % ZnO/Al₂O₃), приготованому при 0,5 % мас. гідрату амоніаку в розчині для просочення (зразок 12): а, в – мікрофотографії гранули «скоринкового» каталізатора; б, г – результати хімічного аналізу глибини гранули методом ЕДРС

нули оксиду алюмінію з аміачних розчинів вдається забезпечити локалізацію активного компоненту переважно у приповерхневому шарі.

Отже, використання методики приготування АМЦ каталізаторів шляхом просочення гранул оксиду алюмінію солями цинку та міді у присутності гідрату амоніаку дозволяє отримати зразки, співставні за активністю з каталізаторами, що містять на 40 % більше оксиду міді. Такий результат досягається завдяки ло-

калізації активних компонентів, зокрема оксиду міді, у приповерхневому шарі, тобто відбувається формування каталізатора «скоринкового» типу (рис. 4).

У таблиці 4 наведено результати лабораторних досліджень пілотної партії каталізатора «скоринкового» типу складу 10 %CuO-4 % ZnO-Al₂O₃, приготованого за запропонованою методикою. Такий каталізатор проявляє високу активність, забезпечуючи як належний рі-

вень очистки від NO, так і розкладання залишкового амоніаку, за промислових умов (об'ємна швидкість — 7500 год⁻¹, вміст NO — 0,1 %). Крім того, зазначений каталізатор перевищує за активністю відомий аналог, який містить 14 % CuO. Варто зауважити, що при співвідношенні NH₃/NO = 1 : 1,2 досягається перетворення понад 99 % NO, подальше збільшення надлишку амоніаку не призводить до зростання цього показника. Отже, використання розробленої технології виготовлення АМЦ каталізатора дозволяє, окрім зниження вмісту міді в його складі, знизити й надлишок амоніаку для ефективного селективного каталітичного відновлення оксидів азоту.

Розроблену в лабораторних умовах технологію виготовлення структурованого алюмомідно-цинкового каталізатора з регульованою товщиною активного шару було доопрацьовано та випробувано в промислових умовах.

Таблиця 3

Хімічний аналіз методом ЕДРС поверхні АМЦ каталізатора, приготованого при вмісті 0,5 % мас. гідрату амоніаку в розчині для просочення

Елемент	Вміст		
	Не нормалізований, % мас.	Нормалізований, % мас.	Нормалізований, % атом.
Cu	9,85	21,73	11,06
Al	32,35	71,42	85,56
Zn	3,10	6,85	3,38

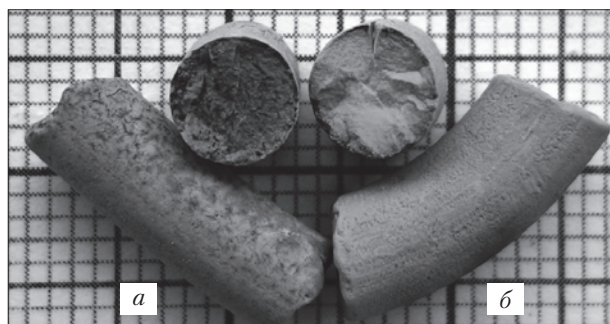


Рис. 4. Фотографія екструдних гранул промислового каталізатора (а) та розробленого АМЦ каталізатора «скоринкового» типу (б)

Для випробовування експериментальної партії каталізатора було виготовлено дослідний реактор відповідно до Завдання на проектування дослідно-промислової установки для випробування гранульованого і структурованого АМЦ каталізатора на спрацьованих газах агрегату виробництва азотної кислоти. ТОВ «Науково-інноваційне підприємство «ДІЯ» (м. Кам'янське, Україна) було розроблено Робочу документацію в частинах ТХ (технологічна) та КД (конструкторська документація). Для виготовлення дослідної партії каталізатора «скоринкового» типу для селективного каталітичного відновлення оксидів азоту амоніаком Державним підприємством «Каталіз і екологія» Інституту фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України було розроблено технологічний пропис та складено «Разовий

Таблиця 4

Характеристика пілотної партії каталізатора 10 % CuO-4 % ZnO/Al₂O₃ (об'ємна швидкість 7500 год⁻¹)

Умови				Конверсія, %		Залишковий вміст, м.д.	
NO, об. %	NH ₃ , об. %	NH ₃ /NO	T, °C	NO	NH ₃	NO	NH ₃
0,15	0,195	1,3	300	99,7	90,6	4	85
			315	99,6	97,2	6	26
			330	99,4	100	9	0
0,15	0,18	1,2	300	99,6	95	5	44
			315	99,6	100	5	0
			330	99,6	100	5	0
0,10	0,12	1,2	300	99,9	100	2	0

Режимні та аналітичні показники випробувань дослідної партії АМЦ каталізатора на дослідній установці з використанням відпрацьованих газів після агрегата азотної кислоти

Витрата відпрацьованого газу на очистку, нм ³ /год	Об'ємна швидкість, год ⁻¹	Витрата аміаку на очистку, нм ³ /год	Температура в реакторі, °С			Тиск в системі, кгс/см ²		Склад газової суміші, % об.					Показник очистки від NO _x , %
			t _{вх}	t _{вих}	Δt	До реактора	Після реактора	До реактора		Співвідношення NH ₃ /NO _x	Після реактора		
								NH ₃	NO _x		NH ₃	NO _x	
420	6700	240	315	335	20	8,2	8,1	0,133	0,102	1,30	0,00	0,0013	98,7
420	6700	250	316	335	19	8,2	8,1	0,139	0,110	1,26	0,00	0,0012	98,9
430	6900	245	317	337	20	8,2	8,1	0,136	0,100	1,24	0,00	0,0010	99,0
450	7200	260	320	340	20	8,2	8,1	0,144	0,120	1,20	0,00	0,0011	99,0
440	7100	255	322	342	20	8,2	8,1	0,142	0,110	1,29	0,00	0,0010	99,0
440	7100	255	320	340	20	8,2	8,1	0,142	0,112	1,27	0,00	0,0011	99,0
430	6900	255	323	344	21	8,2	8,1	0,142	0,110	1,29	0,00	0,0018	98,4
425	6800	258	322	342	20	8,2	8,1	0,143	0,120	1,19	0,00	0,0015	98,7
420	6700	260	320	340	20	8,2	8,1	0,144	0,125	1,20	0,00	0,0020	98,1
450	7200	258	320	340	20	8,2	8,1	0,143	0,118	1,22	0,00	0,0018	98,5
450	7200	258	319	339	20	8,2	8,1	0,143	0,115	1,24	0,00	0,0020	98,3
435	7000	250	321	341	20	8,2	8,1	0,139	0,110	1,26	0,00	0,0018	98,4

технологічний регламент приготування дослідно-промислової партії гранульованого і структурованого алюмо-мідно-цинкового АМЦ каталізатора». Відпрацювання технології виготовлення структурованого алюмо-мідно-цинкового АМЦ каталізатора на виробничих потужностях ТДВ «Каталізатор» і прийняття розробленої технології для подальшого використання засвідчено відповідним актом.

Дослідно-промислові випробування розробленого каталізатора на дослідно-промисловій установці, яка була змонтована на діючому агрегаті неконцентрованої азотної кислоти одного із підприємств компанії «Ostchem», здійснювали шляхом завантаження каталізатора в дослідний реактор та дослідження характеристик очистки газів від оксидів азоту та перетворення залишкового амоніаку за умов, що точно повторюють параметри експлуатації вузла очистки агрегату азотної кислоти, а саме:

✦ об'ємна швидкість газового потоку через шар каталізатора — 7000–8000 год⁻¹;

✦ температура газової суміші перед шаром каталізатора — 320–350 °С;
 ✦ об'ємне співвідношення NH₃/NO в газовій суміші перед каталізатором — 1:1,2–1,3;
 ✦ товщина шару каталізатора — 800 мм.

Результати випробування дослідної партії алюмо-мідно-цинкового каталізатора на викидних газах промислового агрегату наведено у таблиці 5.

Із наведених даних можна зробити однозначний висновок, що розроблений каталізатор суттєво перевершує показники каталітичного відновлення оксидів азоту як для вітчизняних, так і для закордонних аналогів. Також значною перевагою пропонованого каталізатора, порівняно з усіма відомими аналогами, є практично повна відсутність в очищеному газі залишкового амоніаку, який не вступив в реакцію. Це пояснюється тим, що для ефективного виконання процесу на розробленому каталізаторі співвідношення NH₃/NO в реакційному середовищі, яке забезпечує досягнення концентрації оксидів азоту в очищеному

газі на рівні нижче санітарних норм (0,001–0,002 % об.), є меншим, аніж у інших каталізаторів. Амоніак, що не прореагував в цільовому процесі, практично повністю розкладається на зазначеному типі каталізатора.

Таким чином, реалізація процесу каталітичного відновлення оксидів азоту амоніаком на розробленому каталізаторі дозволить одночасно вирішити низку проблем:

- ✦ орієнтовно вдвічі знизити концентрацію оксидів азоту в газових викидах порівняно з відомими вітчизняними та закордонними аналогами;
- ✦ скоротити витрати амоніаку на процес очистки газових викидів на 8–10 %;
- ✦ зменшити до мінімуму (практично до повного виключення) вміст в очищеному газі залишкового амоніаку, що не вступив в реакцію.

Вище зазначене дозволяє рекомендувати розроблений каталізатор і нову технологію очистки викидів для широкого впровадження. В першу чергу, це стосується агрегатів азотної кислоти, де проблема очистки відпрацьованих газів від оксидів азоту є особливо гострою, оскільки вміст шкідливих домішок після очищення раніше відомими методами перевищує допустимі норми.

Таким чином, в ході виконання проекту оптимізовано склад та методику приготування оксидного алюмо-мідно-цинкового каталізатора для процесу селективного каталітичного відновлення оксидів азоту амоніаком, який забезпечує належний рівень як очистки від оксидів азоту, так і подальше розкладання залишкового амоніаку.

Встановлено, що активність АМЦ каталізатора визначається переважно вмістом оксиду міді у його складі, високі показники активності забезпечуються на рівні 10 % мас. речовини. Виявлено, що найвищі значення конверсії оксидів азоту досягаються при одночасному просоченні носія оксиду алюмінію солями міді та цинку, що, згідно з результатами фізико-хімічних досліджень, обумовлено формуванням

складних оксидних композицій у процесі термічної обробки каталізаторної маси.

Розроблено методику приготування структурованих нанофазних АМЦ каталізаторів «скоринкового» типу для селективного відновлення оксидів азоту в газових викидах виробництва азотної кислоти, яка забезпечує локалізацію оксиду міді в приповерхневому шарі гранули-носія, що обумовлює вищу активність каталізатора, виготовленого відповідно до методики, порівняно з традиційними каталізаторами.

Нова технологія дозволяє знизити вміст CuO в АМЦ каталізаторі з 14 до 10 % без втрати активності реагенту. При застосуванні розробленого каталізатора для забезпечення належного рівня очистки від оксидів азоту оптимальним є співвідношення $\text{NH}_3/\text{NO} = 1:1,2$, що є нижче порівняно з відомим промисловим каталізатором. Це дозволяє знизити витрати амоніаку на очистку викидних газів у азотній промисловості. Введення до складу каталізатора добавок-промоутерів – оксидів заліза, мангану, церію або цирконію, дозволяє підвищити активність останнього.

Розроблено та складено технологічний пропис, відпрацьовано технологічний процес та виготовлено дослідну партію структурованих каталізаторів «скоринкового» типу для селективного відновлення оксидів азоту. Дослідно-промислові випробування розробленого в ході виконання проекту каталізатора на дослідно-промисловій установці, яка була змонтована на діючому агрегаті неконцентрованої азотної кислоти одного із підприємств холдингу «Ostchem» засвідчили, що запропонований каталізатор суттєво перевершує показник каталітичного відновлення оксидів азоту як для вітчизняних, так і для закордонних аналогів, забезпечуючи зниження залишкових оксидів азоту в очищеному газі до рівня 0,001–0,002 % об.

Автори висловлюють подяку за допомогу при виконанні досліджень зразків каталізаторів

ра фізико-хімічними методами аналізу інженеру М.М. Курмачу (Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України, Київ) за дослідження методом РФА, PhD I. Kalakhan та

PhD K. Veltruská (Surface Science Laboratory of the Charles University in Prague, CERIC—ERIC, Чеська Республіка) за дослідження методом СЕМ/ЕДС та РФЕС.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Атрощенко В.И., Алексеев А.М., Засорин А.П. *Технология связанного азота*. Київ: Вища школа, 1985. 327 с.
2. Brandenberger S., Kröcher O., Tissler A., Althoff R. The state of the art in selective catalytic reduction of NO_x by ammonia using metal exchanged zeolite catalysts. *Catal. Rev. Sci. Eng.* 2008. V. 50, no. 4. P. 492–531.
3. Lee T., Bai H. Low temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 over Mn-based catalyst: A review. *AIMS Environ. Sci.* 2016. V. 3, no. 2. P. 261–289.
4. Zhang J., Qu H. Low-temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 over Fe-Cu mixed oxide/ZSM-5 catalysts containing Fe_2CuO_4 phase. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014. V. 51, no. 1. P. 4961–4975.
5. Li J., Chang H., Ma L., Hao J., Yang R.T. Low-temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 over metal oxide and zeolite catalysts-A review. *Catal. Today.* 2011. V. 175, no. 1. P. 147–156.
6. Li P., Xin Y., Li Q., Wang Z., Zhang Z., Zheng L. Ce – Ti amorphous oxides for selective catalytic reduction of NO with NH_3 : con fi rmation of Ce – O – Ti active sites. *Environ. Sci. Technol.* 2012. V. 46, no. 17. P. 9600–9605.
7. Wang H., Qu Z., Xie H., Maeda N., Miao L., Wang Z. Insight into the mesoporous $\text{Fe}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ catalysts for selective catalytic reduction of NO with NH_3 : Regulable structure and activity. *J. Catal.* 2016. V. 338, no. 1. P. 56–67.
8. Chen J., Chen Y., Zhou M., Huang Z., Gao J., Ma Z., Chen J., Tang X. Enhanced performance of ceria-based NOx reduction catalysts by optimal support effect. *Environ. Sci. Technol.* 2017. V. 51, no. 1. P. 473–478.
9. Brookshier M., Chusuei C.C., Goodman D.W. Control of CuO particle size on SiO_2 by spin coating. *Langmuir.* 1999. V. 15, no. 6. P. 2043–2046.
10. Espinós J.P., Morales J., Barranco A., Caballero A., Holgado J.P., González-Elipe A.R., Gonza A.R. Interface effects for Cu, CuO, and Cu₂O Deposited on SiO_2 and ZrO_2 . XPS determination of the valence state of copper in Cu/ SiO_2 and Cu/ ZrO_2 catalysts. *J. Phys. Chem. B.* 2002. V. 106, no. 27. P. 6921–6929.
11. Fernández L., Garro N., El Haskouri J., Pérez-Cabero M., Alvarez-Rodríguez J., Latorre J., Guillem C., Beltrán A., Beltrán D., Amorós P. Mesosynthesis of ZnO-SiO₂ porous nanocomposites with low-defect ZnO nanometric domains. *Nanotechnology.* 2008. V. 19, no. 22. P. 225603.
12. Ertl G., Hierl R., Knözinger H., Thiele N., Urbach H.P. XPS study of copper aluminate catalysts. *Appl. Surf. Sci.* 1980. V. 5, no. 1. P. 49–64.

Стаття надійшла до редакції 15.05.18

REFERENCES

1. Atroshchenko, V. I., Alekseev, A. M., Zasorin, A. P. (1985). *The technology of fixed nitrogen*. Kiev: Vyshcha shkola. 327 p. [in Russian].
2. Brandenberger, S., Kröcher, O., Tissler, A., Althoff, R. (2008). The state of the art in selective catalytic reduction of NO_x by ammonia using metal exchanged zeolite catalysts. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 50 (4), 492–531.
3. Lee, T., Bai, H. (2016). Low temperature selective catalytic reduction of NOx with NH₃ over Mn-based catalyst: A review. *AIMS Environ. Sci.*, 3 (2), 261–289.
4. Zhang, J., Qu, H. (2014). Low-temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 over Fe-Cu mixed oxide/ZSM-5 catalysts containing Fe_2CuO_4 phase. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51 (1), 4961–4975.
5. Li, J., Chang, H., Ma, L., Hao, J., Yang, R. T. (2011). Low-temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 over metal oxide and zeolite catalysts-A review. *Catal. Today*, 175 (1), 147–156.
6. Li, P., Xin, Y., Li, Q., Wang, Z., Zhang, Z., Zheng, L. (2012). Ce – Ti amorphous oxides for selective catalytic reduction of NO with NH_3 : con fi rmation of Ce – O – Ti active sites. *Environ. Sci. Technol.*, 46 (17), 9600–9605.
7. Wang, H., Qu, Z., Xie, H., Maeda, N., Miao, L., Wang, Z. (2016). Insight into the mesoporous $\text{Fe}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ catalysts for selective catalytic reduction of NO with NH_3 : Regulable structure and activity. *J. Catal.*, 338 (1), 56–67.
8. Chen, J., Chen, Y., Zhou, M., Huang, Z., Gao, J., Ma, Z., Chen, J., Tang, X. (2017). Enhanced performance of ceria-based NO_x reduction catalysts by optimal support effect. *Environ. Sci. Technol.*, 51 (1), 473–478.
9. Brookshier, M., Chusuei, C. C., Goodman, D. W. (1999). Control of CuO particle size on SiO_2 by spin coating. *Langmuir*, 14 (6), 2043–2046.

10. Espinós, J. P., Morales, J., Barranco A., Caballero A., Holgado J. P., González-Elipé A. R., Gonza A. R. (2002). Interface effects for Cu, CuO, and Cu₂O Deposited on SiO₂ and ZrO₂. XPS determination of the valence state of copper in Cu/SiO₂ and Cu/ZrO₂ catalysts. *J. Phys. Chem. B.*, 106 (27), 6921–6929.

11. Fernández, L., Garro, N., El Haskouri, J., Pérez-Cabero, M., Alvarez-Rodríguez, J., Latorre, J., Guillem, C., Beltrán, A., Beltrán, D., Amorós, P. (2008). Mesosynthesis of ZnO-SiO₂ porous nanocomposites with low-defect ZnO nanometric domains. *Nanotechnology*, 19 (22), 225603.

12. Ertl, G., Hierl, R., Knözinger, H., Thiele, N., Urbach, H. P. (1980). XPS study of copper aluminate catalysts. *Appl. Surf. Sci.*, 5 (1), 49–64.

Received 15.05.18

Soloviev, S.O., Kyriienko, P.I., Popovych, N.O., and Larina, O.V.

Pisarzhevsky Institute of Physical Chemistry, the NAS of Ukraine,

31, Prosp. Nauky, Kyiv, 03028, Ukraine,

+380 44 525 6670, +380 44 525 6590, soloviev@inphyschem-nas.kiev.ua

DEVELOPMENT OF CATALYSTS FOR ABATING TOXIC NITROGEN OXIDES IN GAS EMISSIONS OF NITROGEN ACID PRODUCTION

Introduction. Reducing nitrogen oxides (NO_x) emissions from industrial plant is one of the most important environmental issues. Selective catalytic reduction (SCR) of NO_x is the main way to neutralize NO_x emissions, the effectiveness of which is determined by the activity of catalysts that need to be improved.

Problem Statement. SCR NO_x with ammonia using alumina-vanadic catalyst (AVC-10) is the main method for neutralizing toxic NO_x in gas emissions from nitrogen industry plants. However, this catalyst contains toxic vanadium and does not meet present-day requirements for degree of purification from NO_x and decomposition of residual NH₃. Therefore, it is very important to develop and to implement a technology for manufacturing vanadium-free catalysts to neutralize NO_x in gas emissions and for their further use in industry, which will help improve the environment condition.

Purpose. To develop and to implement technology fundamentals for producing a highly active alumina-copper-zinc catalyst for SCR NO_x with ammonia to neutralize NO_x emissions in nitric acid production.

Materials and Methods. Aluminum-copper-zinc catalysts are prepared by impregnating γ -Al₂O₃ granules (grade A-1) with solutions of copper and zinc nitrates. The activity of catalysts is determined in a flow-bed reactor equipped with a gas analyzer.

Results. A technology for preparation of nanophase alumina-copper-zinc catalysts with a "crust" structure of the active layer for selective reduction of nitrogen oxides in gas emissions of nitric acid production has been developed. The technology ensures the localization of copper oxide in the surface layer of carrier granules, which causes a high activity of catalysts based on this technology as compared with conventional catalysts.

Conclusions. The technological process of designed catalyst production has been worked out under conditions of *Katalizator* Additional Liability Company, Kamianske (Dnipro Oblast). Tests carried out using a pilot plant at operating unit for non-concentrated nitric acid production at *Ostchem* have showed that the designed catalyst ensures reducing the amount of residual nitrogen oxides in purified gas down to 0.001–0.002% vol. and removing almost all ammonia from the gas.

Keywords: nitrogen oxides, selective catalytic reduction, oxide alumo-copper-zinc-containing catalyst, and copper oxide.

S.A. Соловьев, П.И. Кириенко, Н.А. Попович, О.В. Ларина

Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины,

просп. Науки, 31, Киев, 03028, Украина,

+380 44 525 6670, +380 44 525 6590, soloviev@inphyschem-nas.kiev.ua

РАЗРАБОТКА КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ТОКСИЧЕСКИХ ОКСИДОВ АЗОТА В ГАЗОВЫХ ВЫБРОСАХ ПРОИЗВОДСТВА АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Введение. Снижение уровня выбросов оксидов азота (NO_x) промышленными предприятиями остается одной из важных проблем защиты окружающей среды. Основным способом обезвреживания выбросов NO_x является процесс селективного каталитического восстановления (СКВ), эффективность которого определяется активностью катализаторов, которые нуждаются в совершенствовании.

Проблематика. СКВ NO_x аммиаком с использованием катализатора АВК-10 является основным способом обезвреживания токсичных NO_x в газовых выбросах предприятий азотной промышленности. Указанный катализатор содержит в своем составе токсичный ванадий и по уровню очистки от NO_x и разложением остаточного NH_3 не соответствует современным требованиям. Следовательно, важным является разработка и апробация технологии изготовления безванадиевых катализаторов для данного процесса.

Цель. Разработка и внедрение технологических основ изготовления высокоактивного алюмо-медь-цинкового катализатора селективного восстановления оксидов азота аммиаком для нейтрализации выбросов NO_x в производстве азотной кислоты

Материалы и методы. АМЦ катализаторы готовили путем пропитки гранул $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (марки А-1) растворами нитратов меди и цинка. Активность катализаторов определяли в установке проточного типа оснащенную газоанализатором.

Результаты. Разработана технология приготовления нанофазных АМЦ катализаторов с «корочковой» структурой активного слоя для СКВ NO_x в газовых выбросах производства азотной кислоты, которая обеспечивает локализацию оксида меди в приповерхностном слое гранулы-носителя, что обуславливает высокую активность по сравнению с существующими катализаторами.

Выводы. Отработано технологический процесс изготовления разработанного АМЦ катализатора в условиях общества с дополнительной ответственностью «Катализатор», г. Каменское (Днепропетровская обл.). Испытания на опытно-промышленной установке на действующем агрегате производства неконцентрированной азотной кислоты холдинга «Ostchem» показали, что разработанный катализатор обеспечивает снижение остаточных оксидов азота в очищенном газе до уровня 0,001–0,002 % об. и практически полное отсутствие аммиака.

Ключевые слова: оксиды азота, селективное каталитическое восстановление, оксидный алюмо-медно-цинковый катализатор, оксид меди.