

УДК 544.4+502.1

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ КАТАЛИЗАТОР deN_2O НА ОСНОВЕ Co_3O_4 ДЛЯ ОДНОРЕАКТОРНОЙ СХЕМЫ УДАЛЕНИЯ ОКСИДОВ АЗОТА В ПРОИЗВОДСТВЕ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ[§]

© 2023 г. Л. А. Исупова^{1,*}, Ю. А. Иванова¹

Поступило 30.06.2022 г.

После доработки 18.08.2022 г.

Принято к публикации 25.08.2022 г.

Промоцированная цезием кобальтовая шпинель перспективна в качестве катализатора низкотемпературного разложения закиси азота для использования во второй ступени одnoreакторной схемы комплексной очистки от оксидов азота. В работе исследовано влияние условий приготовления массивных гранулированных и блочных катализаторов на основе Co_3O_4 методом экструзионного формования.

Ключевые слова: кобальтовая шпинель, разложение закиси азота, структурированный катализатор

DOI: 10.31857/S2686953522600453, **EDN:** OVBMYN

За последние 20 лет количество выбросов парниковых газов увеличилось приблизительно в четыре раза [1, 2]. Среди парниковых газов закись азота обладает значительным коэффициентом глобального потепления, примерно в 320 раз превышающим указанный коэффициент для CO_2 , поэтому снижение выбросов N_2O является актуальной задачей [3]. В промышленном химико-технологическом секторе экономики к выбросам N_2O приводят два основных производственных процесса адипиновой и азотной кислот. На долю производства адипиновой кислоты приходится почти три четверти (70%) промышленных выбросов, а азотной кислоты — остальная часть (30%). Общемировые выбросы N_2O от производства только азотной кислоты составляют около 300–400 кт/год [4–6], это делает установки азотной кислоты антропогенными стационарными источниками промышленной эмиссии N_2O . Существующая в настоящее время очистка отходящих газов предполагает удаление, главным образом, высокотоксичных оксидов азота NO и NO_2 (NO_x), поскольку их среднесуточная ПДК в атмосфере не должна превышать 0.04 и 0.06 мг м⁻³ соответ-

ственно [7]. В промышленности используют несколько каталитических технологий, призванных уменьшать вредное воздействие выбросов NO_x на атмосферу. Технология селективного каталитического восстановления (СКВ) основана на восстановлении NO_x аммиаком (deNO_x) в присутствии катализатора при температурах 200–450°C. Различают также технологии: селективного некаталитического восстановления (СНКВ), которое проводят аммиаком, при температурах выше 800°C без катализатора; и неселективного каталитического восстановления (НСВ), где в качестве восстановителей NO_x могут использоваться H_2 и углеводороды [3]. Исследования показали, что только в технологии НСВ происходит удаление не только NO_x , но и N_2O , при этом процесс НСВ требует высоких температур 720–770°C, а в случае использования углеводородов, это приводит к выбросам CO_2 , который также является парниковым газом. Технологии же низкотемпературного СКВ могут служить дополнительным источником образования закиси азота помимо образования ее в каталитическом процессе окисления аммиака как побочного продукта [5, 6, 8, 9].

В последние годы для совместного удаления NO_x и N_2O под торговой маркой EnvINO_x [®] были разработаны одnoreакторные схемы комплексной очистки оксидов азота, основанные на использовании 2-слойного катализатора [9]. Оба способа (СНКВ и НСВ) требуют дополнительных энергозатрат на подогрев отходящих газов, а также использования углеводородов. Более привлекательным способом для одnoreакторной схемы

[§] Работа представлена в тематический выпуск “Гетерогенный катализ и защита окружающей среды”.

¹ Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук,
630090 Новосибирск, Россия

*E-mail: isupova@catalysis.ru

комплексной очистки от оксидов азота является применение во втором слое после катализатора СКВ катализатора разложения закиси азота [3]. В России для deNO_x аммиаком используют ванадий-алюминиевые катализаторы (АВК-10, АОК-78-55). Поскольку температурный интервал работы этих катализаторов составляет $220\text{--}280^\circ\text{C}$, то в случае использования цеолитсодержащих катализаторов разложения N_2O , работающих при температурах $425\text{--}520^\circ\text{C}$, требуется дополнительный подогрев газов после катализатора СКВ. Чтобы избежать увеличения энергозатрат, на сегодняшний день актуально создание низкотемпературного катализатора deN_2O , работающего при температурах $\leq 280^\circ\text{C}$.

На сегодняшний день лучшие показатели активности низкотемпературного разложения N_2O продемонстрировали катализаторы на основе кобальтовой шпинели [10–18]. Значительное влияние на активность катализаторов на основе Co_3O_4 оказывают методы приготовления [19–23], а также природа и количество модифицирующих добавок (щелочных, щелочноземельных и $3d$ -элементов) [24–30]. Активность Co_3O_4 зависит от электроотрицательности модифицирующих щелочных катионов, которая растет в ряду активности $\text{Li} \ll \text{Na} < \text{K} < \text{Cs}$ при содержании 2 (ат. М) nm^{-2} , где М – щелочной металл [26]. Так, чистая Со-шпинель при температуре 300°C в 8 раз менее активна, чем модифицированная катионами Cs [26]. Высокая активность Co_3O_4 обусловлена легкостью перехода $\text{Co}^{3+} \leftrightarrow \text{Co}^{2+}$ в результате быстрой адсорбции и десорбции кислорода, что существенно влияет на скорость лимитирующей стадии разложения закиси азота – стадии десорбции кислорода. Показано, что кобальтсодержащие шпинели, в частности, модифицированные катионами Cs, устойчивы к воздействию ингибиторов (H_2O и O_2) в условиях работы реактора СКВ [23, 24].

Для использования в промышленности катализатор должен быть гранулированным. Нанесение активного компонента на носители различного состава показало, что лучшим является корундовый носитель, обеспечивающий наименьшее модифицирование активного компонента, но его активность при температурах $< 280^\circ\text{C}$ остается недостаточной, хотя и увеличивается с увеличением содержания активного компонента [31]. Массивный катализатор (содержащий примерно до 100% активного компонента) можно приготовить прессованием или экструзионным формованием. Метод экструзионного формования, позволяющий изготавливать гранулы различной геометрической формы, достаточно прост. Однако при приготовлении формуемой пасты требуется предварительная оптимизация условий проведения процесса:

влажности, дисперсности порошка, природы и количества связующих и электролитов.

Задачей настоящей работы является исследование влияния условий приготовления массивных гранулированных модифицированных цезием катализаторов на основе Co_3O_4 методом экструзионного формования для использования в однореакторной схеме очистки от оксидов азота в составе двухслойной катализаторной системы (после катализатора СКВ) для низкотемпературного разложения закиси азота. Структурированная форма гранул катализатора на основе 2% $\text{Cs}/\text{Co}_3\text{O}_4$ представляет особый интерес, поскольку система параллельных каналов блочного катализатора позволяет избежать высокого гидравлического сопротивления, при этом тонкие стенки каналов могут обеспечить высокую степень использования внутренней поверхности катализатора.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Образцы состава 2 мас. % $\text{Cs}/\text{Co}_3\text{O}_4$ (2–4 (ат. Cs) nm^{-2}) готовили следующим образом. Чистую кобальтовую шпинель Co_3O_4 (удельная поверхность $S_{\text{bet}} \sim 100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) получали разложением $\text{Co}(\text{OH})_2\text{CoCO}_3$ в муфеле на воздухе при 300°C в течение 4 ч [32]. Порошок Co_3O_4 помещали в Z-образный смеситель и при перемешивании добавляли водный раствор CsNO_3 , содержащий пластифицирующие выгорающие добавки, до образования пасты. Пасты формировали методом экструзии через фильеры с получением гранул (размер $4 \times 4 \text{ мм}$, образцы G) (рис. 1а) и блоков сотовой структуры в виде шестигранных призм с плотностью треугольных каналов не менее 140 шт./дюйм (сторона канала 0.5 мм, толщина стенки 2.5 мм) (образец В) (рис. 1б). Ингредиенты пасты образца G-1 (100 г Co_3O_4 , 55 мл H_2O , 3 г CsNO_3 и 6 мл 1%-го раствора полиэтиленоксида (ПЭО) марки PdEOP-060) перемешивали в течение 20 мин. Пасту образца G-2 (состав пасты: 100 г Co_3O_4 , 31 мл H_2O , 3 г CsNO_3 и 9.5 мл 1%-го раствора ПЭО) перемешивали в течение 45 мин. Пасту образца В-1 (состав пасты: 100 г Co_3O_4 , 7 мл H_2O , 3 г CsNO_3 и 36.4 г тростниковой мелассы) перемешивали 60 мин. Полученные экструдаты оставляли на воздухе при комнатной температуре до высыхания, затем сушили в течение 4 ч при 100°C и прокаливали в течение 4 ч при 400°C . В длительных испытаниях каталитической активности в качестве образца сравнения V-0 использовали образец состава 2 мас. % $\text{Cs}/\text{Co}_3\text{O}_4$, полученный методом осаждения с последующей пропиткой высушенного осадка раствором CsNO_3 [22, 23]. Дополнительно из готовых гранул и блоков готовили фракции (0.25–0.5 мм).



Рис. 1. Сформованные методом экструзии гранулы (а), блок сотовой структуры и фрагменты блока для испытаний (б).

Фазовый состав образцов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Bruker D8 (Германия) с использованием излучения CuK_α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) сканированием по точкам с интервалом 0.05° в диапазоне 2θ от 10° до 70° . Расчет структурных параметров проводили с помощью программы PowderCell2.4.

Пористую структуру образцов характеризовали методом ртутной порометрии высокого давления на приборе Auto-Pore 9200, а удельную поверхность (S_{bet} , $\text{м}^2 \text{ г}^{-1}$) определяли по стандартной методике БЭТ с использованием данных термодесорбции аргона.

Термический анализ (ТА) высушенных паст образцов G-2 и B-1 выполняли на синхронном термоанализаторе STA 409PC (NETZSCH, Германия). Образцы нагревали со скоростью $10^\circ \text{C мин}^{-1}$ в смеси 10 об. % O_2 в He, подаваемой со скоростью 30 мл мин^{-1} . Масса навески 0.15 г .

Исследование образцов методом термопрограммируемого восстановления (ТПВ) выполнено для фракции катализаторов $0.25\text{--}0.50 \text{ мм}$ в проточном реакторе на установке с детектором по теплопроводности. Предварительно образцы тренировали в кислороде при 400°C в течение 60 мин с последующим охлаждением в Ar до комнатной температуры. Навеска образцов составляла 0.01 г , скорость подачи восстановительной смеси ($10\% \text{ H}_2$ в аргоне) — 40 мл мин^{-1} . Образцы нагревали со скоростью $10 \text{ град. мин}^{-1}$ до 500°C . Каталитическую активность образцов в реакции разложения N_2O определяли на установке с проточным реактором (диаметр 10 мм) при температурах $260\text{--}280^\circ \text{C}$. Состав реакционной смеси: $0.15\% \text{ N}_2\text{O} + 3.6\% \text{ O}_2 + 3\% \text{ H}_2\text{O}$ в He. Время контакта варьировали в интервале $0.5\text{--}4 \text{ с}$. Концентрацию закиси азота на входе и выходе из реактора определяли с помощью хроматографа “Цвет-500”, оснащенного детектором по теплопроводности. Объем порошковых фракций ($0.25\text{--}0.5 \text{ мм}$) и гранул ($4 \times 4 \text{ мм}$) составлял 2 мл (масса гранул 2.2 г , масса фракций $2.5\text{--}2.8 \text{ г}$). Объем фрагмента блочного катализа-

тора B-1 составил 1.16 мл (масса 2.59 г). В случае загрузки в реактор гранул их количество в моно-слое составляло $5\text{--}6$ шт. (высота каталитического слоя 25 мм). Вырезанный фрагмент блока имел геометрию цилиндра с диаметром 9 мм и высотой 23 мм . Фрагмент помещали в реактор по направлению газового потока внутри сотовой структуры. Перед испытанием все образцы в течение часа обрабатывали реакционной смесью при 280°C .

ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены структурные, текстурные и механические характеристики приготовленных образцов, которые существенно зависят от состава формуемой пасты. Частицы порошка исходного оксида кобальта являются агрегатами кристаллитов с размерами до 10 мкм , образующих псевдоморфозу по основному карбонату кобальта, прокаливанием которого он был получен. Средний размер кристаллитов исходного Co_3O_4 составил $\sim 130 \text{ \AA}$ [32].

Фазовый состав всех образцов, по данным РФА, соответствует кубической структуре нормальной шпинели Co_3O_4 (рис. 2а). Размеры кристаллитов Co_3O_4 в катализаторах (после формования и прокаливания) незначительно увеличивались до $150\text{--}160 \text{ \AA}$. При этом параметр элементарной ячейки Co_3O_4 для всех образцов не менялся и составил $a = 8.084 \text{ \AA}$.

Снижение влажности паст при приготовлении образцов G-1 и G-2 приводило к уменьшению объема и среднего размера пор без существенного изменения удельной поверхности катализаторов после их прокаливания, а также к повышению прочности гранул за счет увеличения числа контактов, согласно теории Щукина—Рейбиндера [33]. Такое изменение можно объяснить более заметным уменьшением размеров агрегатов частиц Co_3O_4 при более длительном перемешивании в присутствии большего количества поверхностно-активных веществ. Однако реологические свойства этих паст не позволили приготовить каче-

Таблица 1. Характеристики образцов

Образец	Влажность пасты, мл H ₂ O/100 г Co ₃ O ₄	Прочность гранул, кг см ⁻²	S_{bet} , м ² г ⁻¹	$V_{\text{пор}}$, см ³ г ⁻¹	$D_{\text{пор}}$, Å	ОКР, Å	ТПВ		
							ΣH_2 , моль г ⁻¹ ($\times 10^{-2}$)	$T_1(260^\circ\text{C})$ Co ³⁺ → Co ²⁺	$T_2(380^\circ\text{C})$ Co ²⁺ → Co ⁰
								ΣH_2 , моль г ⁻¹ ($\times 10^{-2}$)	ΣH_2 , моль г ⁻¹ ($\times 10^{-2}$)
G-1	55	18.40	22.7	0.41	700	150	1.54	0.39	1.15
G-2	31	36.13	25.7	0.35	430	160	1.50	0.38	1.12
B-1	7	27.33	18.9	0.21	390	150	1.59	0.37	1.22

ственные блоки. Пасты при формировании расслаивались и выходили из фильеры неравномерно. Добавление в пасту раствора тростниковой мелассы обеспечило возможность получения блока, при этом образец В-1 после прокаливания характеризовался меньшими удельной поверхностью, объемом и средним размером пор (образец 3, табл. 1, рис. 2б) по сравнению с другими образцами. Блок после термообработки был достаточно прочным. На кривых ТА сухих образцов (без прокалики) G-2 (рис. 3а) и В-1 (рис. 3б) фиксируется увеличение площади экзотермических пиков в области 150–350°C с одновременной потерей

массы, особенно для образца В-1. Тепловые эффекты, зафиксированные в области низких температур (100–200°C), могут быть связаны с эффектами удаления влаги. Оба образца теряют значительную часть массы при нагревании до 400°C, что следует отнести к удалению влаги, разложению CsNO₃ (ввиду малого количества эффект выделить трудно) и выгоранию органических добавок — ПЭО и тростниковой мелассы. Однако для образца В-1 еще ~2% массы теряется в высокотемпературном интервале 400–700°C. Общая потеря массы для образца G-2 незначительна и составляет ~2.8%, в то время как для В-1 — ~22%. Потеря массы образца В-1 свидетельствует о том, что температуры прокаливания (400°C) недостаточно для того, чтобы полностью удалить тростниковую мелассу, введенную для улучшения реологии пасты при формировании блока. Часть введенной в пасту добавки мелассы остается в виде углеродных отложений в порах образца В-1, о чем свидетельствует снижение объема и диаметра пор. Увеличение массы после 600°C для образца В-1 (рис. 3б) может означать, что углеродистые отложения восстанавливают часть Co³⁺ до Co²⁺, а после их полного удаления (выше 600°C) в окислительной среде происходит реокисление кобальта Co²⁺, о чем свидетельствует экзотермический эффект. На кривых ТПВ (рис. 4) образцов наблюдаются две области поглощения водорода: 180–270°C (пик 1) и 270–500°C (пик 2), которые можно отнести к поэтапному восстановлению Co³⁺ → Co²⁺ → Co⁰ [22]. Суммарное количество поглощенного водорода на кривых ТПВ для всех образцов (табл. 1) близко к теоретическому значению, рассчитанному для нормальной Со-шпинели (1.64 × 10⁻² моль г⁻¹), а для образцов G-1 и G-2 практически соблюдается и теоретическое соотношение величин поглощения в первом и втором пиках как 1 : 3, согласно предложенной схеме восстановления. Образец В-1 характеризуется меньшей интенсивностью поглощения в области 1 и увеличением интенсивности в области 2, что может указывать на восстановление только части катионов Co³⁺ при низких температурах.

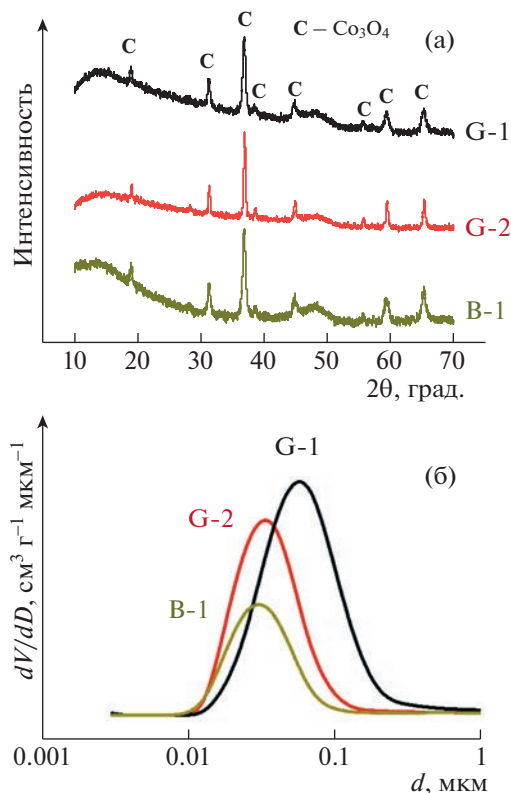


Рис. 2. Данные РФА (а) и распределение пор по размерам (б) для образцов катализаторов.

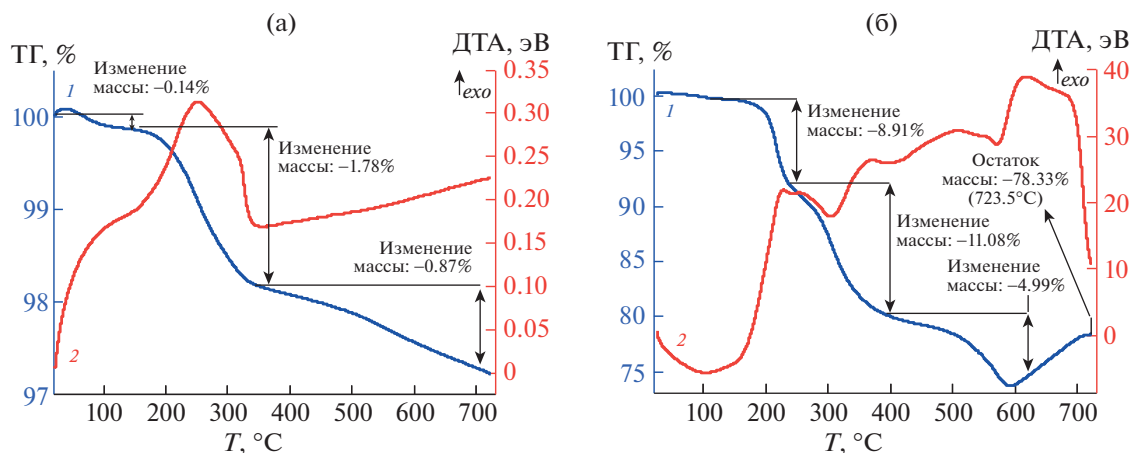


Рис. 3. Данные термического анализа паст образцов G-2 (а) и В-1 (б). ТГ – кривая 1, ДТА – кривая 2.

По-видимому, наличие в порах недоразложившейся мелассы препятствует полному восстановлению катионов Co^{+3} до Co^{+2} при низкой температуре. Эти же отложения затрудняют восстановление образца В-1 в процессе ТПВ, о чем свидетельствует сдвиг максимума восстановления Co^{3+} в высокотемпературную область (322°C).

На рис. 5 представлены данные по каталитической активности образцов, определенные для фракций (рис. 5а), гранул и фрагментов блоков (рис. 5б). Увеличение времени контакта и температуры испытаний приводит к увеличению степени разложения закиси для всех образцов. При сравнении данных, полученных для фракции катализаторов (рис. 5б), видно, что наиболее активным является образец G-2, для которого при температуре 280°C и времени контакта ~ 2 с достигается практически 100%-я конверсия закиси азота. Образец G-1, характеризующийся более развитой пористой структурой, демонстрирует заметно меньшую активность. Одной из причин высокой активности образца G-2 может быть более равномерное распределение модифицирующей добавки – катионов цезия – вследствие большего содержания введенного в пасту ПЭО, способствующего улучшению смачиваемости частиц и разрушению псевдоморфозы [34]. Влияние равномерности распределения модифицирующих добавок щелочных катионов на активность Co_3O_4 показана в работах [30, 35]. Использование мелассы (образец В-1) заметно снижает активность катализатора, очевидно, из-за снижения таких показателей, как величина удельной поверхности и пористости, вследствие образования углеродистых отложений на поверхности и большей степени восстановленности, что подтверждается данными анализов ТА и ТПВ.

Испытание образцов в виде гранул или фрагментов блоков продемонстрировало аналогичные закономерности. С увеличением температуры испытаний и времени контакта активность образцов увеличивалась. Наиболее высокой активностью характеризовался образец G-2, для которого при времени контакта 4 с степень конверсии закиси азота достигала 80%. Меньшая, чем для фракции, активность гранул при одинаковом времени контакта свидетельствует о неполной степени использования внутренней поверхности гранул катализатора в процессе и о возможном проскоке N_2O , что требует дополнительных кинетических исследований. Интересно, что активность фрагментов блоков и фракции этих блоков при одном времени контакта практически одинакова, что свидетельствует о более оптимальном использовании внутренней поверхности стенок блоков по сравнению с гранулами, и при оптимизации

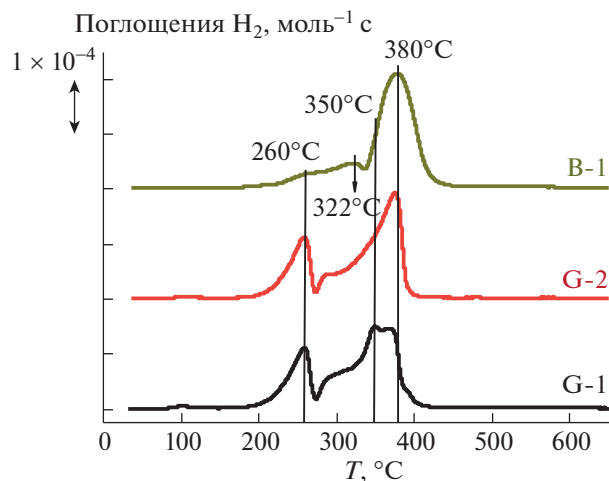


Рис. 4. Кривые ТПВ- H_2 .

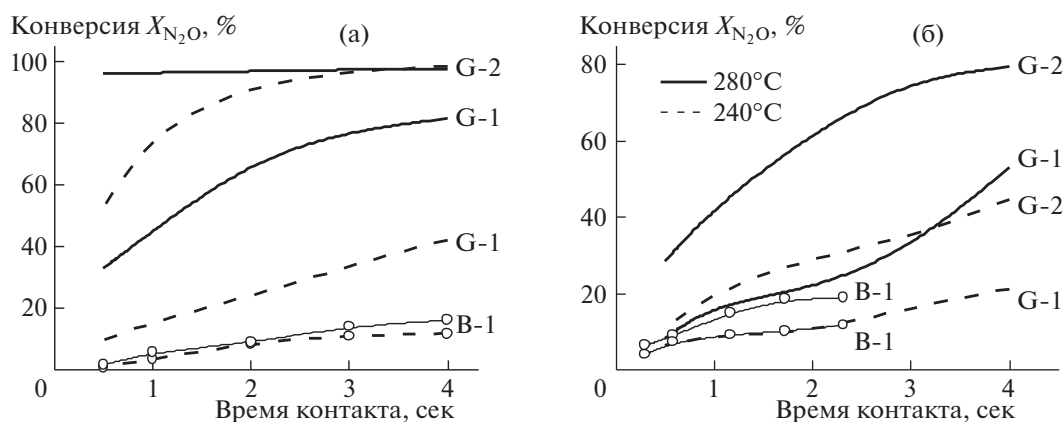


Рис. 5. Каталитическая активность образцов G-1, G-2, B-1 в виде фракций (а) и в виде гранул и блока (б) при температурах 240°C (линии пунктирные) и 280°C (линии сплошные) в смеси 0.15% N_2O + 3.6% O_2 + 3% H_2O в He.

состава пасты, предназначенной для формования блоков, позволит приготовить активный катализатор при минимальном сопротивлении газовому потоку.

Длительные испытания при 280°C фракции образца G-2 в реакционной смеси, характерной для отходящих газов реактора СКВ, показали его высокую устойчивость к воздействию ингибиторов (O_2 и H_2O). Так, образец характеризуется сохранением 100%-й конверсии разложения N_2O на протяжении 20 ч (рис. 6).

В то же время образец V-0 такого же состава, полученный методом осаждения с последующей пропиткой катионами цезия (рис. 5), дезактивировался даже при более высокой температуре испытаний (300°C). Активность образца V-0 в течение 5 ч снизилась примерно на 45% в результате воздействия ингибиторов, что может быть обу-

словлено различиями в условиях модифицирования образцов. Так, образец V-0 модифицировали катионами Cs путем пропитки гранул катализатора раствором соли CsNO_3 . В случае образца G-2 модификатор вводили при приготовлении пасты, что способствовало его более равномерному распределению.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, впервые по безотходной технологии методом экструзионного формования пасты из порошка оксида кобальта и раствора нитрата цезия с добавкой ПЭО получен высокоактивный прочный гранулированный массивный катализатор низкотемпературного разложения закиси азота для использования в одnoreакторной схеме очистки от NO_x и N_2O . Показано, что активность приготовленных катализаторов зависит от состава паст для формования, что влияет не только на текстуру гранул, но и, вероятно, на равномерность распределения модифицирующей добавки (Cs) по поверхности. Показана перспектива использования блочной формы катализатора для низкотемпературного deN_2O в одnoreакторной схеме очистки отходящих газов. Использование блочной формы обеспечивает снижение перепада давления и увеличение степени использования внутренней поверхности катализатора, по сравнению с гранулами обычной формы. В дальнейшем это ставит задачу оптимизации состава формуемой пасты для приготовления блоков.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН, проект АААА-А21-121011490008-3.

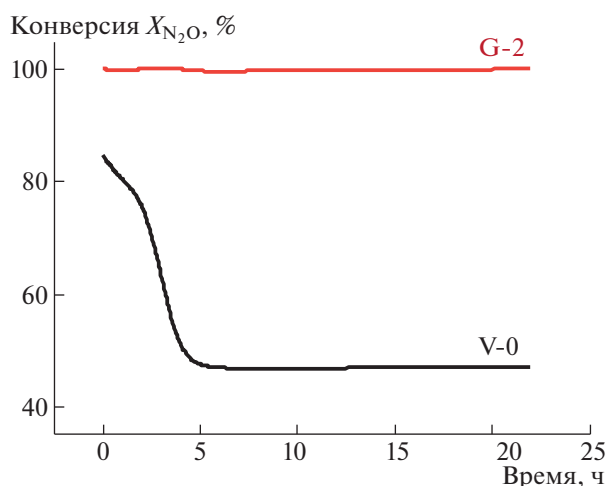


Рис. 6. Сравнительные испытания на стабильность фракций образцов G-2 (при 280°C) и V-0 (при 300°C). Время контакта 2 с.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tian H., Chen G., Lu C., Xu X., Ren W., Zhang B., Banger K., Tao B., Pan S., Liu M., Zhang C., Bruhwiler L., Wofsy S. // *Ecosystem Health and Sustainability*. 2014. V. 1. № 4. P. 1. <https://doi.org/10.1890/EHS14-0015.1>
2. Tuckett R. Greenhouse Gases. In: Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering. Amsterdam: Elsevier, 2018. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.14031-4>
3. Chumachenko V.A., Isupova L.A., Ivanova Yu.A., Ovchinnikova E.V., Reshetnikov S.I., Noskov A.S. // *Chemistry for Sustainable Development*. 2020. V. 28. № 2. P. 210–219. <https://doi.org/10.15372/KhUR2020221>
4. Kapteijn F., Rodriguez-Mirasol J., Moulijn J.A. // *Appl. Catal. B*. 1996. V. 9. P. 25–64. [https://doi.org/10.1016/0926-3373\(96\)90072-7](https://doi.org/10.1016/0926-3373(96)90072-7)
5. Pérez-Ramírez J., Kapteijn F., Schöffel K., Moulijn J.A. // *Appl. Catal.* 2003. V. 44. P. 117–151. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(03\)00026-2](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(03)00026-2)
6. Верниковская Н.В., Шеболтасов А.Г., Чумаченко В.А. Каталитическая очистка отходящих газов от оксидов азота (NO_x и N_2O) в производстве неконцентрированной азотной кислоты. Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2021. 95 с.
7. Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе городских и сельских поселений. Гигиенические нормативы ГН 2.1.6.3492–17.
8. Бруштейн Е.А., Ванчурин В.И., Яценко А.В. // Катализ в промышленности. 2012. Т. 4. С. 7.
9. Groves M.C.E., Sasonow A. // *J. Integr. Environ. Sci.* 2010. V. 7. № S1. P. 211–222. <https://doi.org/10.1080/19438151003621334>
10. Hu X., Wang Y., Wu R., Zhao Y. // *Appl. Surf. Sci.* 2021. V. 538. P. 148157. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148157>
11. Grzybek G., Grybos J., Indyka P., Janas J., Ciura K., Leszczynsk B., Zasada F., Kotarba A., Sojka Z. // *Appl. Catal. B*. 2021. V. 297. P. 120435. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120435>
12. Hu X., Wang Y., Wu R., Zhao Y. // *Mol. Catal.* 2021. V. 509. P. 111656. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.111656>
13. Inger M., Moszowski B., Ruszak M., Rajewski J., Wilk M. // *Catalysts*. 2020. V. 10. P. 987. <https://doi.org/10.3390/catal10090987>
14. Tian-qi Z., Qiang G., Wei-ping L., Xiu-feng X. // *J. Fuel Chem Technol.* 2019. V. 47. №9. P. 1120–1128. [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(19\)30046-5](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(19)30046-5)
15. Wang Y., Zhou X., Wei X., Li X., Wu R., Hu X., Zhao Y. // *Mol. Catal.* 2021. V. 501. P. 111370. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.111370>
16. Zhe D., Hai-jie Z., Yan-fei P., Xiu-feng X. // *J. Fuel Chem. Technol.* 2014. V. 42. № 2. P. 238–245. [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(14\)60016-5](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(14)60016-5)
17. Konsolakis M. // *ACS Catal.* 2015. V. 5. № 11. P. 6397–6421. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b01605>
18. Stelmachowski P., Maniak G., Kaczmarczyk J., Zasada F., Piskorz W., Kotarba A., Sojka Z. // *Appl. Catal. B*. 2014. V. 146. P. 105–111. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.05.027>
19. Won-Hyun E., Muhammad A. // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2016. V. 16. № 5. P. 4647–4654. <https://doi.org/10.1166/jnn.2016.11026>
20. Yu H., Tursun M., Wang X., Wu X. // *Appl. Catal. B*. 2016. V. 185. P. 110–118. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.12.011>
21. Zhang C., Zhang Z., Sui C., Yuan F., Niu X., Zhu Y. // *ChemCatChem*. 2016. V. 8. № 12. P. 1992–1992. <https://doi.org/10.1002/cctc.201600683>
22. Chromcakova Z., Obalova L., Kovanda F., Legut D., Titov A., Ritz M., Fridrichova D., Michalik S., Kustrowski P., Jiratova K. // *Catal. Today*. 2015. V. 257. P. 18–25. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.03.030>
23. Ivanova Y.A., Sutormina E.F., Isupova I.A., Vovk E.I. // *Kinet. Catal.* 2017. V. 58. № 6. P. 793. <https://doi.org/10.1134/S002315841705007X>
24. Ivanova Y.A., Sutormina E.F., Isupova L.A., Rogov V.A. // *Kinet. Catal.* 2018. V. 59. № 3. P. 357. <https://doi.org/10.1134/S0023158418030072>
25. Исупова Л.А., Иванова Ю.А. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 6. С. 725–740. <https://doi.org/10.1134/S0453881119060054>
26. Stelmachowski P., Maniak G., Kotarba A., Sojka Z. // *Catal. Commun.* 2009. V. 10. P. 1062–1065. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2008.12.057>
27. Pasha N., Lingaiah N., Seshu Babu N., Siva Sankar Reddy P., Sai Prasad P.S. // *Catal. Commun.* 2008. V. 10. P. 132–136. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2008.06.006>
28. Maniak G., Stelmachowski P., Kotarba A., Sojka Z., Rico-Pérez V., Bueno-López A. // *Appl. Catal. B*. 2013. V. 136–137. P. 302–307. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.01.068>
29. Ohnishi C., Asano K., Iwamoto S., Chikama K., Inoue M. // *Catal. Today*. 2007. V. 120. P. 145–150. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.07.042>
30. Hai-peng W., Wen-jing L., Li G., Yan-fei P., Xiu-feng X. // *J. Fuel Chem. Technol.* 2011. V. 39. № 7. P. 550–555. [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(11\)60034-0](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(11)60034-0)
31. Grzybek G., Stelmachowski P., Gudyka S., Duch J., Ćmil K., Kotarba A., Sojka Z. // *Appl. Catal. B*. 2015. V. 168–169. P. 509–514. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.01.005>
32. Isupova L.A., Ivanova Y.A. // *Russ. J. Phys. Chem.* 2021. V. 95. № 3. P. 503–511. <https://doi.org/10.31857/S0044453721030134>

33. Исупова Л.А. Исследование оксидных катализаторов глубокого окисления, полученных с использованием метода механохимической активации и склеивания: Дис. канд. хим. наук. Новосибирск, 1989. 201 с.
34. Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М.: Юрайт, 2014. 444 с.
35. Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Расторгуев Л.Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: Металлургия, 1982. 632 с.
36. Grzybek G., Wójcik S., Legutko P., J. Grybos, Indyka P., Leszczynsk B., Kotarba A., Sojka Z. // Appl. Catal. B. 2017. V. 205. P. 597–604.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.01.005>

LOW-TEMPERATURE deN_2O CATALYST BASED ON Co_3O_4 FOR A SINGLE-REACTOR SCHEME FOR THE REMOVAL OF NITROGEN OXIDES IN NITRIC ACID PRODUCTION

L. A. Isupova^{a,#} and Yu. A. Ivanova^a

^a Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 630090 Novosibirsk, Russian Federation

[#] E-mail: isupova@catalysis.ru

Cesium promoted cobalt spinel is promising as a catalyst for the low-temperature decomposition of nitrous oxide for use in the second stage of a single-reactor scheme for complex purification from nitrogen oxides. In this work, the influence of the conditions for the preparation of massive granular and block catalysts based on Co_3O_4 by extrusion molding has been studied.

Keywords: cobalt spinel, nitrous oxide decomposition, structured catalyst