



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **79474** (13) **U**
(51) МПК
C01B 21/26 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

<p>(21) Номер заявки: u 2012 11798</p> <p>(22) Дата подання заявки: 12.10.2012</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 25.04.2013</p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 25.04.2013, Бюл.№ 8</p>	<p>(72) Винахідник(и): Лобойко Олексій Якович (UA), Бутенко Анатолій Миколайович (UA), Юрченко Ганна Олександрівна (UA)</p> <p>(73) Власник(и): НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ", вул. Фрунзе, 21, м. Харків, 61002 (UA)</p>
---	---

(54) СПОСІБ ПРИГОТУВАННЯ МОДИФІКОВАНОГО ОКСИДНОГО КАТАЛІЗАТОРА ПРОЦЕСУ СЕЛЕКТИВНОГО ОКИСНЕННЯ АМОНІАКУ ДО НІТРОГЕН (II) ОКСИДУ

(57) Реферат:

Спосіб приготування модифікованого оксидного каталізатора процесу селективного окиснення амоніаку до нітроген (II) оксиду, у якому використовують кобальто-хромову активну масу, а як носій використовують пемзу.

UA 79474 U

Корисна модель, що пропонується, належить до галузі хімічної технології, а саме до одержання нанесених каталізаторів, що рекомендуються для використання у разі селективного каталітичного окиснення амоніаку до нітроген (II) оксиду.

5 На теперішній час виробництво розведеної нітратної кислоти основане на окисненні NH_3 до NO із використанням платиноїдного сплаву $\text{Pt}+4\% \text{Pd}+3,5\% \text{Ph}$ та сплавів, які подібні йому за складом [1]. Недоліком вказаного процесу є його висока дороговизна та безповоротні втрати платиноїдів, які становлять 0,02 г на кожен тону цільового продукту. Через те, що платина та метали її родини, зокрема родій та паладій, не тільки є досить дефіцитними, а й ще є високодорогими, то це з усією гостротою ставить питання, щодо максимального зниження їх безповоротної втрати або повної заміни на менш дефіцитні та більш дешеві контактні маси.

10 Серед неплатинових каталізаторів, як свідчать літературні джерела, перше місце за ефективністю, щодо окиснення амоніаку до нітроген (II) оксиду, займають оксиди полівалентних металів четвертого періоду, які характеризуються інтенсивним забарвленням і найбільшою стійкістю в інтервалі температур 1023-1123 К. Вказаним умовам у найбільшій мірі відповідають оксиди таких елементів, як Co та Cr . Щодо України, вказані оксиди теж є не досить розповсюдженими, але за певних умов їх використання, як контактних мас, може стати набагато менш дорогим і дефіцитним у порівнянні з платиноїдними каталізаторами процесу окиснення амоніаку до NO .

20 З описаних у літературі неплатинових нанесених оксидних каталізаторів, які рекомендуються для цього процесу, відомий спосіб виготовлення контактної маси, яка складається чисто з Co_3O_4 , металевого кобальту або їх суміші і включає нанесення активної маси на носій, який має структуру типу шпінелі ($\text{MgO}+\text{Al}_2\text{O}_3$ - шпінель), нагрів контакту та його випал. Але недоліком каталізатора є те, що має місце постійне утворення CoO , який є малоактивним у даному процесі [2].

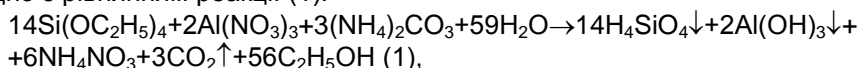
25 Найбільш близьким аналогом за технічною суттю та призначенням є спосіб виготовлення нанесеного оксидного каталізатора для процесу селективного окиснення NH_3 до NO на основі Co_3O_4 , який включає подрібнення носія (як носій використовують гематит Fe_2O_3), обробку отриманих гранул нітратною кислотою протягом 1 години для усунення небажаних домішок, висушування гранул за температури 333 К протягом 24 годин, прожарювання висушених гранул за температури 1073 К протягом 3 годин, просочування гранул носія активною масою, їх висушування за температури 333 К протягом 1 доби та випал за температури 1073 К терміном 3 години.

30 Такий каталізатор працює за температури 1073 К з виходом нітроген (II) оксиду, що становить 97 %. Недоліком способу виготовлення каталізатора – найближчого аналога є зниження його активності, внаслідок дещо невисокої термостійкості, при використанні більш ніж чотирьох місяців. Так після чотирьох місяців експлуатації такої контактної маси, вихід цільового продукту складає лише 89-90 %. Дезактивацію цього каталізатора за вказаний час можна пояснити поступовим термічним розкладанням компонента Co_3O_4 до CoO , який є малоактивним у даному процесі. Також недоліком описаного способу є те, що при приготуванні нанесеного каталізатора має місце витрати гематиту, який є досить дорогим.

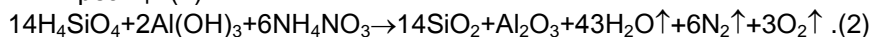
40 Задачею корисної моделі є створення способу виготовлення оксидного нанесеного каталізатора для процесу селективного окиснення NH_3 до NO з більшим строком експлуатації та активністю.

45 Поставлена задача вирішується тим, що контактну масу на основі Cr_2O_3 та Co_3O_4 наносять на носій, у разі чого значно зменшується витрата активних компонентів. Як носій використовували пемзу "білу", яка є достатньо термостійка і має високорозвинену пористу структуру. Завдяки цьому аспекту, на неї можна наносити активні компоненти з масовою часткою до 40 %.

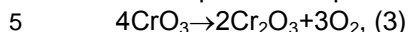
50 Рішення, яке пропонується, включає подрібнення носія, відбір фракції розміром 2-3 мм, просочування гранул пемзи золем, отриманим у результаті змішування спиртового розчину гідролізату етил силікату, який містить алюміній нітрат, з водним розчином амоній карбонату, згідно з рівнянням реакції (1):



55 витримування гранул на повітрі до переходу золя в гель, висушування за температури 323 К протягом 24 годин, прожарювання за температури 973 К впродовж двох годин для одержання заданого силікатного модуля на поверхні носія $\text{M}=\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, що дорівнює 14:1, як це видно з рівняння реакції (2):



Завдяки цьому рН поверхні носія знижується від 7,3 до 6,95, що значно покращує адсорбційну здатність пемзи щодо амоніаку. Подальше просочування модифікованого носія розплавом CrO₃ за температури 522 К протягом 1 години, масова частка якого становить 11 %, з метою покриття поверхні шаром Cr₂O₃, згідно з рівнянням реакції (3):



випал за температури 973 К впродовж 1 години. Повторне просочування охолоджених до кімнатної температури гранул, але вже сумішшю розплавів нітрату Со (II) гексагідрату з CrO₃, масова частка останнього становить 14 %, із наступним випалом за тих же умов, як у випадку з чистим CrO₃.

10 Внаслідок вищевказаних дій перебігає така реакція (4):



Модифікована спочатку алюмосилікатом, масова частка якого складає 14 % від маси носія, а потім Cr₂O₃, поверхня носія вкривається активною оксидно кобальто-хромовою каталітичною масою.

15 Використання запропонованої корисної моделі, що включає подрібнення природного носія, відбір фракції розміром 2-3 мм, просочування гранул пемзи золем, отриманим у результаті змішування спиртового розчину гідролізату етилсилікату, який містить алюміній нітрат, з водним розчином амоній карбонату витримування гранул на повітрі до переходу золя в гель, висушування за температури 323 К протягом 24 годин, прожарювання за температури 973 К
20 впродовж двох годин для отримання заданого силікатного модуля на поверхні носія M=SiO₂/Al₂O₃, що дорівнює 14:1. Подальше просочування модифікованого носія розчином CrO₃ для покриття поверхні шаром Cr₂O₃, висушування за температури 323 К впродовж двох годин і прожарювання за температури 1023 К впродовж двох годин. Повторне просочування охолоджених до кімнатної температури гранул, але вже сумішшю водних розчинів нітрату Со (II)
25 з CrO₃, із наступним просушуванням і прожарюванням за тих же умов, як у випадку з чистим CrO₃. Завдяки шару Cr (III) оксиду, який наносять перед активною кобальто-хромовою сумішшю, термічно стабілізує саме Co₃O₄, який є основним компонентом каталізатора. Саме факт перебігу такої взаємодії приводить до збільшення терміну експлуатації.

30 Спосіб виготовлення нанесеного оксидного кобальту - хромового каталізатора представлено в таблиці.

Таблиця

Основні стадії приготування та технологічні характеристики зразків нанесених каталізаторів із кобальто-хромової сумішші

№	Стадії приготування та технологічні характеристики зразків нанесених кобальто-хромових каталізаторів	Параметри					Найближчий аналог
		Поза межею	1	2	3	Поза межею	
1	2	3	4	5	6	7	8
	Стадія приготування модифікованого носія						
1	Подрібнення великих шматків носія з подальшим просіюванням та відбором гранул 2-3 мм	так	так	так	так	так	так

1	2	3	4	5	6	7	8
2	Обробка отриманих гранул носія нітратною кислотою	ні	ні	ні	ні	ні	так
3	Приготування спиртового розчину гідролізату етил силікату з $Al(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$	так	так	так	так	так	ні
4	Змішування спиртового розчину за п. 2 із водним розчином $(NH_4)CO_3$ з метою одержання комплексного золю	так	так	так	так	так	ні
5	Просочування гранул носія комплексним золем за п. 3	так	так	так	так	так	ні
6	Витримування просочених гранул пемзи на повітрі для переходу золю в гель: термін, год.	так 24	так 24	так 24	так 24	так 24	ні -
7	Висушування гранул: температура, К термін, год.	так 323 24	так 323 24	так 323 24	так 323 24	так 323 24	так 333 24
8	Про жарювання висушених гранул: температура, К термін, год.	так 973 2	так 973 2	так 973 2	так 973 2	так 973 2	так 1073 3
9	Просочування гранул носія активною масою на основі Co_3O_4	ні	ні	ні	ні	ні	так
10	Приготування суміші водних розчинів $Co(II)$ нітрату з CrO_3	так	так	так	так	так	ні
11	Просочення модифікованого носія розчином за п. 10	так	так	так	так	так	ні
12	Висушування носія, просоченого активною масою температура, К термін, год.	так 323 24	так 323 24	так 323 24	так 323 24	так 323 24	так 333 24

1	2	3	4	5	6	7	8
13	Про жарювання висушеного модифікованого носія, просоченого активною масою	так	так	так	так	так	так
	температура, К термін, год.	1023 2	1023 2	1023 2	1023 2	1023 2	1073 3
14	Силікатний модуль нанесеного шару	9/1	14/1	14/1	14/1	16/1	ні
14	pH поверхні носія	7,05	6,95	6,95	6,95	6,85	-
15	Мольний вихід NO , %						
	після а) 4 годин; б) 720 годин.	97,2 94,4	97,6 95,0	97,8 95,8	97,8 95,3	97,8 95,3	96,0 91,7

Як видно з таблиці, на нанесеному оксидному кобальто-хромовому каталізаторі на носії - пемзі, попередньо модифікованому спочатку алюмосилікатом, за мольного співвідношення $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 14: 1, а потім Cr_2O_3 , можна отримати більш високий вихід цільового продукту, навіть за досить подовженого терміну експлуатації.

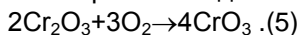
5 Найкращі показники одержано у разі використання параметрів способу, що вказано у прикладі 2.

Приклад 2. Алюмосилікатний носій, пемзу "білу", подрібнюють до розміру гранул від 2 до 3 мм, просочують золам, який отримують в результаті змішування спиртового розчину гідролізату ETC-32 разом з $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, до якого додають водний розчин $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Витримують просочені гранули пемзи на повітрі впродовж 24 годин, з метою переходу золю в гель. Висушують гранули за температурою 323 К впродовж 24 годин і прожарюють на повітрі у муфельній печі за температури 973 К та терміном дві години для отримання на поверхні гранул суміші оксидів $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, з мольним співвідношенням 14/1.

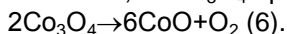
15 Охолоджені гранули носія, поверхня яких вкрита шаром суміші оксидів з мольним співвідношенням $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=14:1$, просочують водним розчином, який містить $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ і CrO_3 . Висушують такі гранули на повітрі за температури 323 К протягом двох годин і прожарюють у муфельній печі за температури 1023 К терміном 2 години. За таких умов одержують каталізатор з масовою часткою нанесеної кобальто-хромової суміші 16 % і значенням силікатного модуля поверхні носія 14:1.

20 Мольний вихід нітроген (II) оксиду через 720 годин безперервної роботи зразків такого каталізатора у виробничих умовах Сєверодонецького ЗАТ "Азот" становить 95,8 %, масова частка активної контактної маси складає 16 %, в той час як у каталізаторі - прототипі вона дорівнює майже 100 %.

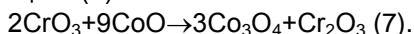
25 Принципова відмінність запропонованого способу виготовлення каталізатора від прототипу полягає в тому, що: по-перше, використовують не чисто оксидну кобальтову, а кобальто-хромову активну масу, нанесену на модифікований носій пемзу. По-друге, попереднє покриття носія алюмосилікатом сприяє збільшенню рівня кислотності вже виготовленого каталізатору. А отже, підвищує його адсорбційну здатність щодо амоніаку і десорбції кислих оксидів нітрогену з поверхні контактної маси. По-третє, шар Cr (III) оксиду, який нанесено перед активною кобальто-хромовою сумішшю, термічно стабілізує саме Co_3O_4 , який є основним компонентом каталізатора. Внаслідок того, що за умов каталізу, останній має тенденцію до перетворення (5):



В той час, як Co_3O_4 прагне перетворитися на CoO (6):



35 Обидва процеси, як-би нивілюють один одного і сприяють стабілізації свого складу, за реакцією (7):



Саме факт перебігу такої взаємодії й призводить до збільшення строку експлуатації.

40 Зазначений спосіб приготування нанесеного оксидного кобальто-хромового каталізатора та його склад для процесу селективного окиснення амоніаку до нітроген (II) оксиду невідомий із джерел вітчизняної та іноземної інформації, встановлено авторами вперше, що свідчить про відповідність заявленого рішення критеріям новизни.

У порівнянні з найближчим аналогом запропонована корисна модель має такі переваги:

45 - більш низьку собівартість за рахунок зменшення витрат і активної кобальтової компоненти каталізатора, і використання як носія не гематиту, а пемзи. Це дозволяє повністю відмовитися від застосування високодорогих та дефіцитних каталізаторів і таким чином зберегти їх запаси для більш вагомих актуальних потреб, які не пов'язані з безповоротною їх втратою;

50 - завдяки перебігу вищевказаних процесів значно збільшується термін експлуатації контактної маси, без значної втрати її активності;

- можна використовувати алюмосилікатний носій будь-якої природи, незважаючи на їх поруватість і алюмосилікатний модуль та вміст небажаних оксидів лужних, лужноземельних металів тощо;

55 - можна зменшити поруватість поверхні носія, а отже і досягти більшої однорідності, тобто нивілювати піки і гострі грані на поверхні носія;

- можна уникнути значного зменшення ефективності дії каталізатора в процесі довготривалої експлуатації.

Джерела інформації:

60 1. Караваев М.М., Засорин А.П., Клещев Н.Ф. Каталитическое окисление аммиака. -М.: Химия, 1983. 232 с, ил.

2. Фирма УСУ Ltd (Великобританія), заявка ФРГ № 2128543, от 9.06.1970.
3. Патент Румунії № 51485, от 9.08.1967.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

5

Спосіб приготування модифікованого оксидного каталізатора процесу селективного окиснення амоніаку до нітроген (II) оксиду, який включає подрібнення великих шматків носія, просочування його гранул комплексним золем, висушування, прожарювання, просочування гранул носія сумішшю водних розчинів Со (II) нітрату з CrO_3 , висушування модифікованого носія та його випал, який **відрізняється** тим, що використовують не чисто оксидно-кобальтову активну масу, а кобальто-хромову, а як носій використовують пемзу.

10

Комп'ютерна верстка М. Мацело

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601