



УКРАЇНА

(19) UA (11) 87611 (13) C2

(51) МПК (2009)

B01J 23/84 (2008.01)

B01J 23/46

C01B 21/26 (2009.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) КАТАЛІЗАТОР ДЛЯ ДРУГОГО СТУПЕНЯ ОКИСНЕННЯ АМІАКУ

1

2

(21) а200800210

(22) 04.01.2008

(24) 27.07.2009

(46) 27.07.2009, Бюл.№ 14, 2009 р.

(72) БЛИЗНЮК ОЛЬГА МИКОЛАЇВНА, САВЕНКОВ
АНАТОЛІЙ СЕРГІЙОВИЧ, РАТУШНА ЛІДІЯ МИ-
КОЛАЇВНА, СКЛЯРОВ ВІТАЛІЙ ЛЕОНІДОВИЧ,
АНТОНОВ ОЛЕГ МИХАЙЛОВИЧ

(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
"ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"

(56) UA 68047 A, 15.07.2004

RU 2207904 C1, 10.07.2003

RU 2251452 C1, 10.05.2005

EP 0835686 A2, 15.04.1998

US 5690900, 25.11.1997

Караваев М.М., Засорин А.П., Клещев Н.Ф. Ката-
литическое окисление аммиака. - М.: Химия. -
1985. - С.173-206

Караваев М.М., Губа Н.Б., Клещев Н.В. Технологи-
ческие особенности реакции окисления аммиака
на оксидных катализаторах // Химическая промыш-
ленность. - 1984. - №7. - С.411-413.

(57) Катализатор для второго ступеня окиснення
аміаку, що містить оксид кобальту, який **відрізня-**
ється тим, що він містить додатково оксиди цир-
конію та хрому при наступному співвідношенні
компонентів, мас. %:

оксид кобальту Co_3O_4	70,0-75,0
оксид цирконію ZrO_3	20,0-25,0
оксид хрому Cr_2O_3	3,0-5,0.

Винахід відноситься до хімічної промисловості
і може бути використаний в отриманні каталізатор-
ів другого ступеня для окиснення аміаку у вироб-
ництві азотної кислоти.

Відомий катализатор двухступінчастого окис-
нення аміаку до оксиду азоту (II). Він містить, в
мас. %: оксид кобальту (II, III) - 61,0-69,0; оксид
нікелю (II) - 25,0-35,0; оксид берилія - 1,0-3,0 [1].
Проведення процесу на даному катализаторі при-
водить до утворення разом з оксидом азоту (II)
оксиду азоту (I) - 0,6-0,7%, що є недоліком даного
катализатора.

Відомий також катализатор окиснення аміаку
на основі оксиду кобальту (II, III), що містить, в
мас. %: оксид кальцію - 2,0-3,0; оксид нікелю (II) -
20,0-30,0; металевий алюміній - 0,8-1,5; решта -
оксид кобальту [2]. Недоліком даного катализато-
ра є високий ступень перетворення аміаку в оксид
азоту (I) - 0,65-0,7 %, що знижує вихід оксиду азоту
(II) - 96,0- 96,5 %.

Найбільш близьким за технічною суттю і ефек-
том, що досягається, до описуваного винаходу є
катализатор двухступінчастого окиснення аміаку,
що містить оксиди кальцію, нікелю, алюмінію, мар-
ганцю, фосфору, основним компонентом є оксид
кобальту [3]. Ступінь окиснення аміаку в оксид

азоту (II) рівний 96,5%, в оксид азоту (I) - 0,65%,
решта - елементарний азот.

Недоліком даного способу є великий ступінь
перетворення аміаку в оксид азоту (I) і, відповідно,
зменшення виходу основного продукту (NO).

Для усунення вказаних недоліків запропоно-
вано катализатор другого ступеня для окиснення
аміаку, що складається з шару катализатора на
основі оксидів кобальту, цирконію і хрому.

У основу винаходу поставлено завдання зни-
ження ступеня окиснення аміаку в оксид азоту (I),
оскільки виділений в атмосферу N_2O руйнує озо-
новий шар у верхніх шарах атмосфери. Руйнуюча
роль його як парникового газу в 300 разів переви-
щує вплив двоокису вуглецю.

Завдання досягається тим, що запропонова-
ний катализатор містить оксиди кобальту, цирко-
нію, хрому. Введення в катализатор на основі ок-
сиду кобальту оксидів цирконію і хрому сприяє
утворенню аніонних вакансій, які забезпечують
високу селективність по оксиду азоту (II) і знижен-
ня виходу оксиду азоту (I) в 4 - 5 разів.

Технологія приготування катализатора вклю-
чає: термічне розкладання азотнокислого кобаль-
ту, азотнокислого цирконія (азотнокислий цирко-
ніл); механічне змішення в кульовому млині с

(13) C2

(11) 87611

(19) UA

добавкою оксиду хрому; зволоження порошку 5-7 %-вою азотною кислотою; пресування формовальної маси у вигляді прутків на шнекпресі; пров'ялення; прожарення.

Пропоновані і відомі зразки каталізаторів випробовували на лабораторній установці проточно-го типу в кварцовому реакторі при атмосферному тиску, температурі 1073 - 1123 K, лінійній швидкості 0,3 -0,5 м/с, вмісті аміаку 9,2 - 10,0 об.%. Результати випробувань представлені в таблиці 1.

Пропонованій винахід ілюструється наступними прикладами.

Приклад 1

Для отримання 100 г каталізатора беруть наважки солей: 271,7 г азотнокислого кобальту $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 43,4 г азотнокислого цирконіла $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і піддають термічному розкладанню в муфельній печі при 400 °C до повного видалення оксидів азоту. Отриманий порошок подрібнюють і перемішують в кульовому млині з 5 г оксиду хрому (хч або чда). Після цього в порошок додають 5-7%-ву азотну кислоту в кількості, необхідній для отримання вологості 18-22%. Отриману масу формують у вигляді прутків діаметром 3-5мм, пров'яляють на повітрі і прожарюють в муфельній печі при 900-950 °C протягом 4-5 годин. Змішення нітратів в заданих кількостях проводиться так, щоб співвідношення всіх компонентів було наступним: Co_3O_4 - 75,0 %; ZrO_2 - 20,0 %; Cr_2O_3 - 5,0 %.

Приклад 2

Для приготування 100 г каталізатора беруть 268,1 г азотнокислого кобальту; 45,6 г азотнокислого цирконіла; 5 г оксиду хрому. Змішення нітратів в заданих кількостях проводиться так, щоб співвідношення всіх компонентів було наступним: Co_3O_4 - 74,0 %; ZrO_2 - 21,0 %; Cr_2O_3 - 5,0 %.

Приклад 3

Для приготування 100 г каталізатора беруть 264,4 г азотнокислого кобальту; 47,8 г азотнокислого цирконіла; 5 г оксиду хрому. Змішення нітратів в заданих кількостях проводиться так, щоб

співвідношення всіх компонентів було наступним: Co_3O_4 - 73,0 %; ZrO_2 - 22,0 %; Cr_2O_3 - 5,0 %.

Приклад 4

Для приготування 100 г каталізатора беруть 260,8 г азотнокислого кобальту; 49,9 г азотнокислого цирконіла; 5 г оксиду хрому. Змішення нітратів в заданих кількостях проводиться так, щоб співвідношення всіх компонентів було наступним: Co_3O_4 - 72,0 %; ZrO_2 - 23,0 %; Cr_2O_3 - 5,0 %.

Приклад 5

Для приготування 100 г каталізатора беруть 257,2 г азотнокислого кобальту; 52,1 г азотнокислого цирконіла; 5 г оксиду хрому. Змішення нітратів в заданих кількостях проводиться так, щоб співвідношення всіх компонентів було наступним: Co_3O_4 - 71,0 %; ZrO_2 - 24,0 %; Cr_2O_3 - 5,0 %.

Приклад 6

Для приготування 100 г каталізатора беруть 253,6 г азотнокислого кобальту; 54,3 г азотнокислого цирконіла; 5 г оксиду хрому. Змішення нітратів в заданих кількостях проводиться так, щоб співвідношення всіх компонентів було наступним: Co_3O_4 - 70,0 %; ZrO_2 - 25,0 %; Cr_2O_3 - 5,0 %.

Приклад 7

Для приготування 100 г каталізатора беруть 271,7 г азотнокислого кобальту; 45,6 г азотнокислого цирконіла; 4 г оксиду хрому. Змішення нітратів в заданих кількостях проводиться так, щоб співвідношення всіх компонентів знаходилося в співвідношеннях: Co_3O_4 - 75,0%; ZrO - 21,0%; Cr_2O_3 -4,0%.

Приклад 8

Для приготування 100 г каталізатора беруть 271,7 г азотнокислого кобальту; 47,8 г азотнокислого цирконіла; 3 г оксиду хрому. Змішення нітратів в заданих кількостях проводиться так, щоб співвідношення всіх компонентів було наступним: Co_3O_4 - 75,0 %; ZrO_2 - 22,0 %; Cr_2O_3 - 3,0 %.

У прикладах 2-8 умови приготування каталізатора аналогічні прикладу 1.

Таблиця 1

Результати випробувань різних каталізаторів окиснення аміаку до NO і N₂O

Склад каталізатора	Ступінь конверсії до NO, α %	Ступінь конверсії до N ₂ O, α %
Прототип	96,5	0,65
Приклад 1	97,5	0,15
Приклад 2	97,4	0,16
Приклад 3	97,3	0,17
Приклад 4	97,2	0,18
Приклад 5	97,1	0,19
Приклад 6	97,3	0,17
Приклад 7	97,4	0,16
Приклад 8	97,4	0,16

Таким чином встановлено, що на розробленому каталізаторі, що включає оксиди кобальту, цирконію і хрому отримана мінімальна кількість закису

азоту (I) 0,15 %, що в 4,5 рази менше, ніж на застосованих в промисловості.

Джерела інформації

1. Караваев М.М., Засорин А.П., Клецев Н.Ф. Каталітичне окислення аміаку- М.-Химия, 1985. - с. 188-194.
2. А.с. СРСР № 1363581, МКИ³ В 01J 23/78 - 1985.
3. А.с. СРСР № 1771114, МКИ³ В 01J23/84; 27/185, 3 01 В 21/26-1990.