



УКРАЇНА

(19) UA (11) 87626 (13) C2

(51) МПК (2009)

B01J 37/04 (2009.01)

B01J 37/08 (2009.01)

B01J 23/745

B01J 21/06 (2009.01)

B01J 21/10 (2009.01)

C01B 21/26 (2009.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС

ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ КАТАЛІЗАТОРА ДЛЯ ДРУГОГО СТУПЕНЯ ОКИСНЕННЯ АМІАКУ

1

2

(21) а200805682

(22) 30.04.2008

(24) 27.07.2009

(46) 27.07.2009, Бюл.№ 14, 2009 р.

(72) БЛИЗНЮК ОЛЬГА МИКОЛАЇВНА, САВЕНКОВ
АНАТОЛІЙ СЕРГІЙОВИЧ, СЕМЧЕНКО ГАЛИНА
ДМІТРИЇВНА, РАТУШНА ЛІДІЯ МИКОЛАЇВНА

(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
"ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"

(56) UA 47971 A, 15.07.2002

UA 50996 A, 15.11.2002

SU 1153981 A, 07.05.1985

SU 1214194 A, 28.02.1986

SU 771958 A1, 27.05.1995

US 3853790 A, 10.12.1974

DE 3126675 A1, 05.08.1982

(57) 1. Спосіб одержання каталізатора для другого ступеня окиснення аміаку, що включає змішування

оксиду заліза з добавками, формування та термообробку, який відрізняється тим, що змішування оксиду заліза з добавками оксиду цирконію та оксиду магнію проводять в присутні триетаноламіну 0,05-0,15 мас. % з введенням розчину оксинітрату алюмінію 10,0-15,0 мас. %, а термообробку проводять шляхом сушіння при температурі 150-170 °С протягом 6-8 годин, прожарюванням при температурі 300-350 °С протягом 5-6 годин, та випалом при температурі 900-950 °С протягом 3-4 години зі швидкістю зростання температури 6-10 °С/хв.

2. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що співвідношення компонентів в каталізаторі наступне, мас. %:

оксид цирконію ZrO ₂	15,0-25,0
оксид магнію MgO	0,5-1,0
оксид алюмінію Al ₂ O ₃	0,1-0,3
оксид заліза Fe ₂ O ₃ - основа	решта.

Винахід відноситься до способів отримання оксидних каталізаторів для окиснення аміаку до оксиду азоту (II) у виробництві азотної кислоти, гідроксил аміносульфата тощо.

Відомий спосіб приготування каталізатора для другого ступеня окиснення аміаку на основі оксидів заліза і алюмінію [1]. В даному каталізаторі в якості добавки вибрано синтетичний кордієрит, що складається з частинок овальної форми з переважачим розміром 10-20мкм. Основним компонентом, який відповідає за реакцію окиснення аміаку до NO, є Fe₂O₃, вміст якого не перевищує 60-70%, решта оксид алюмінію, оксид магнію, оксид кремнію. Каталізатор готується таким чином: береться оксидний залізо-алюмінієвий каталізатор складу (Fe₂O₃ - 75,0%; Al₂O₃ - 25,0%) і додається 10% кордієрита складу (Al₂O₃ - 34,96%; MgO - 13,68 %; SiO₂ - 51,36%). Як пластифікатори застосовується петролатум і олеїнова кислота. Виготовляється блоковий каталізатор при висоті шару блокового

каталізатора 0,05м, отриманий ступінь конверсії аміаку 94,2 - 92,7 % в кінці пробігу.

Найбільш близьким за технічною суттю та призначенням є спосіб приготування каталізатора [2], в якому змішують Fe₂O₃ до 80%, Al₂O₃ - 12%, добавка оксиду марганцю і РЗЕ, додають пластифікатор, масу пресують у вигляді сотових блоків і термообробляють. З використанням добавок пластифікаторів забезпечується формуючість каталізатора і підвищується термостабільність. У якості добавок використовується Al(OH)₃, алюмосилікати і алюмосилікатне волокно. Промислові випробування за пробіг 3000год показали, що ступінь конверсії аміаку знизився з 94,10% до 92,25% в кінці пробігу.

Таким чином, каталізатори на основі оксидної залізо-алюмінієвої композиції з часом втрачають свою селективність по оксиду азоту (II). Це пов'язане з виходом оксиду алюмінію на поверхню каталізатора, що і обумовлює зниження активності та селективності.

(13) C2

(11) 87626

(19) UA

Задача винаходу полягає в тому, щоб забезпечити каталізатору стабільну селективність, механічну міцність і збільшити термін служби.

Технічний результат забезпечується тим, що каталізатор включає Fe_2O_3 (основа), Al_2O_3 - вмішувачий компонент, пластифікатор, добавки і відрізняється тим, що в якості Al_2O_3 , вмішувачого компонента, використовують оксинітрат алюмінію $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot \text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, в якості пластифікатора - триетаноламін, в якості добавок - MgO та ZrO_2 при такому співвідношенні, мас. %:

оксид магнію (MgO)	0,5-1,0;
оксид цирконію (по ZrO_2)	15,0-25,0;
оксинітрат алюмінію	1,0-1,5;
триетаноламін	0,05-0,15;
оксид заліза (Fe_2O_3), основа	решта.

Позитивний результат забезпечується тим, що Fe_2O_3 , MgO та ZrO_2 перемішують, до суміші додають розчин триетаноламіну, знову перемішують, додають розчин оксинітрату алюмінію, перемішують і формують екструдером одержують каталізатор заданої форми, сушать при температурі 150-170°C протягом 6-8годин, потім випалюють, піднімаючи температуру зі швидкістю 6-10град/год, витримуючи при температурі 300-350°C терміном 5-6 годин, а при температурі 900-950°C - 3-4 години.

Конкретні приклади одержання каталізатора наведено в таблиці.

Згідно з даними таблиці найкращі властивості має каталізатор, отриманий за прикладом 2.

Використання запропонованого винаходу, дає можливість отримати каталізатор з стабільною селективністю по NO (II) на рівні 94,5-95,0% в кінці пробігу. Для прототипу ця величина складає 92,25% в кінці пробігу. Механічна міцність каталі-

затора зростає до 20-25МПа. Після 5000 годин експлуатації в реакції окиснення аміаку вона знижується тільки до 18МПа проти прототипу, де при терміні роботи 3000 годин міцність знижується до 7-9МПа.

Пропонований винахід ілюструється наступним прикладом.

Приклад

Для приготування 1кг каталізатора змішують оксид заліза, оксид магнію і оксид цирконію в співвідношенні: Fe_2O_3 78,7% мас, MgO 1,0% мас, ZrO_2 20,0% мас. додають при перемішуванні 10мл 15% розчину триетаноламіна. Після гідрофобізації шихту зволожують 100мл 10% розчину оксинітрату алюмінію $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot \text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ суміш перемішують, екструдують крізь фільтри для створення каталізатора.

Відформованій каталізатор сушать при температурі 150°C протягом 8 годин, прожарюють при температурі 300°C протягом 6 годин, потім при температурі 900°C протягом 3 годин. Зростання і зниження температури до і після прожарення складає не більше 10 градусів за годину. В результаті отримують каталізатор наступного складу: Fe_2O_3 - 78,7,0% мас, ZrO_2 - 20,0% мас, MgO - 1,0% мас, Al_2O_3 - 0,3мас. %.

Отриманий запропонованим способом каталізатор, випробуваний в процесі окиснення аміаку в реакторі укрупненої установки, що дозволяє працювати при тиску до 1,0МПа. Висота шару каталізатора 50 і 100мм, число платинових сіток від 1 до 5, лінійна швидкість газу 1,5-2,5м/с, зміст аміаку в суміші 11об.%, температура в зоні реакції 850-900°C, тиск 0,8МПа, селективність по оксиду азоту (II) складає 95,0%.

Таблиця

Спосіб отримання каталізатора

Показники	Параметри					
	Поза межеві	1	2	3	Поза межеві	Прототип
Склад каталізатора, мас. %						
Fe_2O_3	85,71	84,4	78,70	74,15	73,35	80,00
MgO	1,20	0,50	1,00	0,80	0,30	-
$\text{Al}(\text{OH})_3$ (Al_2O_3)	0,09	0,10	0,30	0,25	0,35	12,00
MnO	-	-	-	-	-	3,00
РЗЕ	-	-	-	-	-	5,00
Оксид цирконію (ZrO_2)	13,00	15,00	20,00	25,00	26,00	
Стадії приготування каталізатора						
1. Змішування основних компонентів в присутності пластифікатора-триетаноламіну	0,04	0,05	0,15	0,12	0,2	-
2. Введення вмішувачого компоненту: оксинітрат Al (по Al_2O_3)	0,08	0,12	0,30	0,24	0,35	-
3. Термообробка:						
Швидкість зростання температури, град/год	10	10	10	10	10	

Продовження таблиці

Показники	Параметри					
	Поза межеві	1	2	3	Поза межеві	Прототип
Витримка при температурах, год						
150-170°C		6	8	7		
300-350°C		6	6	6		
900-950°C		3	3	3		
4. Властивості каталізатора:						
Вихід оксиду азоту (II)	94,0	94,5	95,0	94,3	95,6	92,25
Механічна міцність, МПа	15	18	25	20	26	7
Термін роботи, год.	5000	5000	5000	5000	5000	3000

Зазначений склад та спосіб виготовлення каталізатора невідомі з джерел вітчизняної та іноземної технічної інформації, встановлено авторами вперше, що свідчить про відповідність заявленого рішення критеріям новизни.

В порівнянні з відомими аналогічними рішеннями запропонований винахід має такі переваги:

- забезпечує стабільну селективність каталізатора;
- забезпечує високі фізико-механічні характеристики матеріалу каталізатора.

Джерела інформації:

1. Патент РФ 1676142, Каталізатор для окислення амміака. Ванчурин В.И. і др., 1991 БИ №33.

2. В.А. Садыков и др. Разработка и применение двухступенчатой системы окисления аммиака в производстве азотной кислоты с использованием сотовых оксидных катализаторов. Химическая промышленность России, 1997, №12. - С.33-38.