



УКРАЇНА

(19) UA (11) 88037 (13) C2

(51) МПК (2009)
C01B 21/26 (2006.01)
C01B 21/00
B01J 21/00
B01J 23/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ДВОСТУПІНЧАСТОГО ОКИСНЕННЯ АМІАКУ

1

2

(21) а200707831

(22) 11.07.2007

(24) 10.09.2009

(46) 10.09.2009, Бюл.№ 17, 2009 р.

(72) БЛИЗНЮК ОЛЬГА МИКОЛАЇВНА, САВЕНКОВ
АНАТОЛІЙ СЕРГЕЄВИЧ, РАТУШНА ЛІДІЯ МИКО-
ЛАЇВНА

(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
"ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"

(56) SU 1061388, А, 15.06.1981

RU 2070865, С1, 27.12.1996

RU 2119889, С1, 10.10.1998

RU 2184699, С1, 10.07.2002

(57) Спосіб двоступінчастого окиснення аміаку, що включає контактування аміачно-повітряної суміші на першому ступені з сітками платиноїдного ката- лізатора, а на другому ступені з шаром оксидного ката лізатора, який **відрізняється** тим, що на дру- гому ступені використовують гранульований ката- лізатор на основі оксидів цирконію і кобальту в співвідношенні 1:3 ÷ 1:5, висоті ката лізаторного шару 60-140мм, при цьому процес здійснюють під тиском 0,1-0,7МПа, температури 1123-1223К, кіль- кості платиноїдних сіток 1-7.

Винахід відноситься до хімічної промисловості і може бути використаний у виробництві азотної кислоти.

При ката літичному окисненні аміаку киснем повітря на Pt-Rh-Pd ката лізаторі, а також на окси- дних неплатинових ката лізаторах крім оксиду азо- ту (II) утворюється небажаний продукт - оксид азо- ту (I). Цей газ в 260 разів потужніший парниковоутворюючий газ, ніж діоксид вуглецю. Це зумовлює необхідність розробки можливих шляхів скорочення утворення оксиду азоту (I) по всій технологічній лінії виробництва азотної кисло- ти.

Відомий спосіб двохступінчастого окиснення аміаку шляхом пропускання аміачно-повітряної суміші спочатку через платиноїдні сітки, а потім через шар оксидного залізо-хромового ката лізатору при температурі шару 823-1073К [1].

Проведення процесу за вказаним способом приводить до утворення разом з оксидом азоту (II) оксиду азоту (I) в кількості 95,5% і 0,70% відповід- но, елементарного азоту - 3,8%.

Відомий також спосіб двохступінчастого окис- нення аміаку. На першому ступені - 8 сіток плати-

ноїдного ката лізатору, на другому - ката лізатор, що містить оксиди заліза і алюмінію, при висоті шару 120мм [2].

Недоліками відомого способу є низький сту- пень окиснення аміаку до оксиду азоту (II) (96,5%) і високий - до оксиду азоту (I) (0,65%), елементарного азоту - 2,85%.

Найбільш близьким по технічній суті і резуль- тату, що досягається, до описуваного винаходу є спосіб двохступінчастого окиснення аміаку на 8 сітках платиноїдного ката лізатору і ката лізатору на основі оксидів заліза і алюмінію при висоті шару 180мм, при температурі 1163-1183К [3]. Ступень окиснення аміаку в оксид азоту (II) дорівнює 95,3%, в оксид азоту (I) - 0,75%, решта елементар- ний азот - 3,95%.

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

В основу винаходу поставлено задачу зни- ження ступеня окиснення аміаку в оксид азоту (I).

Задача досягається тим, що запропоновано спосіб двоступінчастого окиснення аміаку включає контактування аміачно-повітряної суміші на пер-

(19) UA (11) 88037 (13) C2

шому ступені з 1-7 сітками платиноїдного каталізатору, а на другому ступені з гранульованим оксидним каталізатором на основі оксидів цирконію і кобальту в співвідношенні 1:3÷1:5 і висоті каталізаторного шару 60-140мм, при цьому процес ведуть під тиском 0,1-0,7МПа, температурі 1123-1223К.

Каталітичну активність і селективність оксидних каталізаторів, що працюють під тиском, по оксидах азоту (I) і (II) визначали на дослідній установці проточного типу. Схема дослідної установки наведена на Фіг., де 1 - фільтр; 2 - компресор; 3 - балон; 4 - фільтр пилеочистки; 5,6 - комбінований фільтр, 8 - реометр; 9 - змішувач газовий; 10 - підігрівач; 11 - контактний апарат; 12, 14 - холодильник - конденсатор; 15 - бірник кислоти.

Повітря, проходячи фільтр (1), через забірну трубу потрапляло в компресор (2), де стискалося до 10МПа і подавалося в ємність у вигляді балонів (3) для створення запасу повітря. Потім повітря проходило фільтр пилеочистки (4), заповнений дистильованою водою, звільнялося від оксиду і діоксиду вуглецю, сірчистих і інших сполук, що є в повітрі. Після комбінованих фільтрів (5,6), заповнених фетром, силікагелем, активованим вугіллям і ватою, для очищення від пари масла і різних механічних домішок, повітря проходило реометр (8) і подавалося в змішувач (9). Аміак з балона (7), пройшовши реометр (8), потрапляв в змішувач (9), для змішення з повітрям.

Аміачно-повітряна суміш підігрівалася в підігрівачі (10) до температури 473-523К і подавалася в контактний апарат (11), виконаний із спеціального жароміцного і жаростійкого нікелевого сплаву ХН75 МБЮ, футерований усередині кварцовим склом. Для поліпшення надійності роботи реактора, його конструкція передбачала проведення досліджень в режимі протитиску. Для цього контактна труба з платиноїдними сітками поміщалася в корпус, що обігрівався, і мала розрив для виходу

нітрозних газів в корпус, створюючи тим самим протитиск. Температура каталізатора 1073-1273К.

Нітрозні гази, що утворюються, охолоджувалися в холодильнику-конденсаторі (12), проходили збірник кислоти (13), другий холодильник-конденсатор (14), збірник кислоти - нейтралізатор (15) і виводилися в атмосферу. Вся установка зроблена з неіржавіючої сталі і розрахована на максимальний тиск 5,0МПа і температуру 1373К.

Тиск в підвідних трубопроводах вимірювався технічними манометрами, в реакторі - зразковим технічним манометром.

Пропонований винахід ілюструється наступними прикладами.

Приклад 1

Аміачно-повітряну суміш, що містить 10,5об.% аміаку, пропускають через каталізатор I ступеню, що складається з 1 платинової сітки, та каталізатор II ступеню, що являє собою шар каталізатора на основі оксидів цирконію і кобальту в співвідношенні 1:3, з висотою шару 60мм, при температурі 1123К, лінійній швидкості 1,5м/с, тиску 0,1МПа, оптимальна тривалість контакту $1,3 \cdot 10^{-4}$ с. Ступінь перетворення аміаку в оксид азоту (I) 0,17%, в оксид азоту (II) - 97,6%, елементарний азот - 2,23%.

Приклад 2

Спосіб проводять аналогічно прикладу 1. Каталізатор I ступеню складається з 3 платиноїдних сіток, висота II ступеню каталізатору 100мм, температура 1173К, тиск 0,4МПа. Ступінь перетворення аміаку в оксид азоту (I) - 0,16%, в оксид азоту(II) - 96,7%, елементарний азот - 3,14%.

Приклад 3

Спосіб проводять аналогічно прикладу 1. Каталізатор I ступеню складається з 7 платиноїдних сіток, висота II ступеню каталізатора 140мм, температура 1223К, тиск 0,7МПа. Ступінь перетворення аміаку в оксид азоту (I) - 0,15%, в оксид азоту (II) - 94,8%, елементарний азот - 5,05%.

Таблиця

Результати дослідження різних каталізаторів окиснення аміаку до N_2O і NO при різних параметрах процесу

Параметри процесу	Pt, сплав №5	Pt+Заліз.- хромов.	Pt+Заліз.-алюм. (прото-тип)	Pt+ циркон. -кобальт.		
				1073	1173	1223
Тривалість контактування τ , с	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$		
Лінійна швидкість, м/с	1,5	1,5	1,5	1,5		
Температура, К	1073	1073	1073	1073	1173	1223
Тиск, МПа	0,1	0,1	0,1	0,1	0,4	0,7
Вміст аміаку в суміші, об.%	10,5	10,5	10,5	10,5		
Ступінь окиснення аміаку в оксид азоту (II), %	97,0	96,5	95,3	97,6	96,7	94,8
Ступінь окиснення аміаку в оксид азоту (I), %	0,25	0,65	0,75	0,17	0,16	0,15
Елементарний азот, %	2,75	2,85	3,95	2,23	3,14	5,05
Кількість контактних сіток	8	8	8	1	3	7

Для підтримки високого виходу оксиду азоту (II) при веденні процесу під тиском і забезпечення мінімальних втрат аміаку у вигляді оксиду азоту (I)

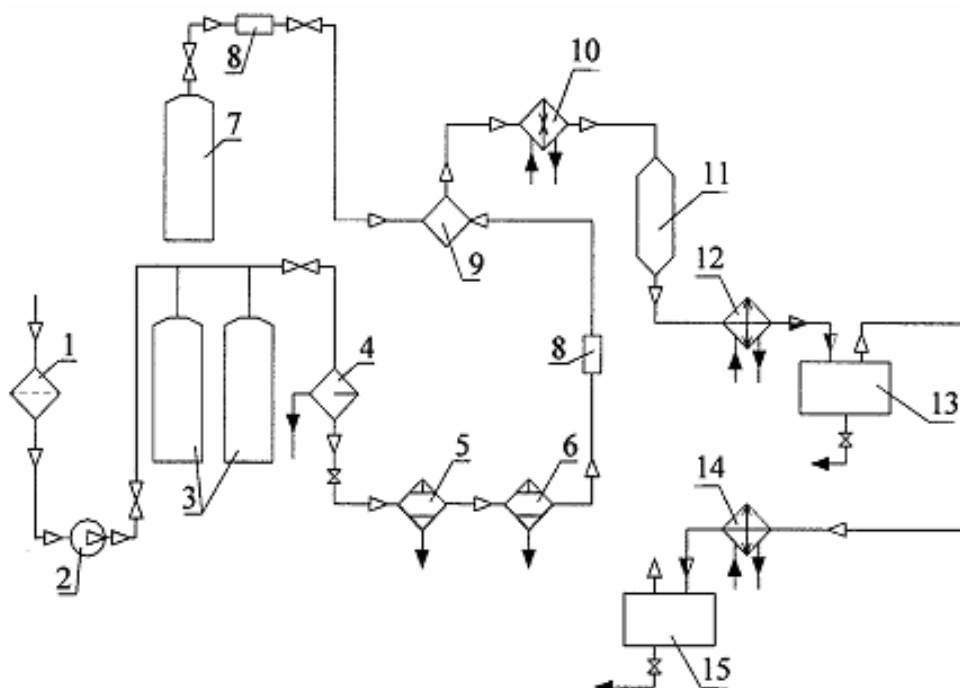
необхідні невисокі лінійні швидкості газового потоку (1,5м/с), підвищені температури каталізу (1073-1223К) і оптимальна тривалість контакту ($1,5 \cdot 10^{-4}$).

Джерела інформації:

1. Анохин В.Н., Бабанков В.П. Внешнедиффузионный массоперенос при окислении аммиака на окисном железохромовом катализаторе / Труды Московского Химико-технологического института им. Менделеева. - 1974. - с.79, 150.

2. А. с. №2891429/23 - 4 СССР, МКИ³ C01B21/04. - 1980.

3. А.с. №1061388 СССР, МКИ³ C01B21/26. - 1983 (прототип).



Фиг.