



УКРАЇНА

(19) UA (11) 61817 (13) U  
(51) МПК  
C01B 21/20 (2006.01)МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ  
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під  
відповідальність  
власника  
патенту

## (54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ ОКСИДІВ АЗОТУ

1

2

(21) u201101613

(22) 11.02.2011

(24) 25.07.2011

(46) 25.07.2011, Бюл.№ 14, 2011 р.

(72) КРАВЧЕНКО ІННА ВАСИЛІВНА, ДИШЛОВИЙ  
ВАСИЛЬ ІВАНОВИЧ, БОСОВ ОЛЕГ АНАТОЛІЙО-  
ВИЧ, САЛОМАХІНА СВІТЛАНА ОЛЕКСАНДРІВНА  
(73) ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ІНСТИТУТ СХІДНОУКРА-  
ЇНСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО УНІВЕРСИТЕТУ  
ІМЕНІ ВОЛОДИМИРА ДАЛЯ (М. СЕВЕРОДО-  
НЕЦЬК)(57) Спосіб отримання оксидів азоту (NO+NO<sub>2</sub>) окисненням закису азоту проміжними продуктами термічного розкладання азотної кислоти при 700-750 °С, який **відрізняється** тим, що для зниження температури, підвищення концентрації оксидів азоту (NO+NO<sub>2</sub>) і зменшення обсягу реакційної суміші, закис азоту змішують з оксидом азоту (IV) у мольному відношенні 1:(1,3 ÷ 1,6) при впливі на суміш опроміненням ртутною лампою з діапазоном довжин хвиль 365-546 нм.

Корисна модель відноситься до хімічної технології, переважно до отримання солетворних оксидів азоту (NO+NO<sub>2</sub>) з закису азоту і може знайти застосування в хімічній промисловості. Солетворні оксиди азоту отримують фотохімічним окисненням закису азоту діоксидом азоту.

З відомих способів отримання солетворних оксидів азоту (NO+NO<sub>2</sub>) з закису азоту, що утворюється як відхід у виробництві адипінової кислоти за методом окиснення циклогексанолу азотною кислотою, є спосіб за патентом Японії 61-257940 від 15.11.1986 термічного розкладання N<sub>2</sub>O шляхом одночасного здійснення реакції спалювання водню або метанолу і закису азоту при температурі 1210 °С. Недоліком цього способу одержання оксидів азоту з закису азоту є низька ступінь перетворення N<sub>2</sub>O в NO, яка досягає 21 %.

Найбільш близьким по технічній сутності і ефекту, що досягається, є спосіб отримання оксидів азоту шляхом окиснення закису азоту проміжними продуктами розкладання азотної кислоти при 600-750 °С (патент України №55946 від 19.07.2010), де ступінь перетворення N<sub>2</sub>O в NO становить 58,2 %. Недоліком цього способу отримання солетворних оксидів азоту з закису азоту є, по-перше, застосування високої температури. По-друге, не всі проміжні продукти розкладання азотної кислоти (H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub> та ін.) є окисними агентами для N<sub>2</sub>O, і тому газова суміш розбавляється баластовими для процесу продуктами. Збільшення об'єму реакційної суміші небажано, тому що це призводить до підвищення лінійної та об'ємної

швидкостей потоку, до збільшення об'єму реактора, до зниження концентрації (NO+NO<sub>2</sub>) й іншим недолікам.

Метою корисної моделі є зниження температури від 700-750 °С до 50-60 °С, підвищення концентрації оксидів азоту (NO+NO<sub>2</sub>) в 3,4-3,9 рази і скорочення об'єму реакційної суміші в 3,2-3,8 рази.

Поставлена мета досягається тим, що на газу реакційну суміш впливають оптичним некогерентним опроміненням.

Сутність способу включає отримання потоку газу, що містить закис азоту і окиснювач оксид азоту (IV), після чого потік піддається некогерентному опроміненню.

Новизна способу полягає в тому, що окиснення закису азоту проводять не проміжними продуктами термічного розкладання азотної кислоти як в найближчому аналозі, а кінцевим продуктом розкладання азотної кислоти - оксидом азоту (IV), і на отриману суміш у мольному відношенні N<sub>2</sub>O:NO<sub>2</sub>=1:(1,3÷1,6) для зниження температури і підвищення ефективності окиснення впливають опроміненням у діапазоні довжини хвиль 365-546 нм (ртутна лампа). При цьому вихід NO складає до 57,4 %, що вище досягнутого в аналозі 21 % і наближається до прототипу. Знижувати мольне відношення N<sub>2</sub>O: NO<sub>2</sub> в суміші до 1:1 при освітленні ртутною лампою невігодно через зниження виходу NO до 28 %, а підвищувати це відношення до 1:2 недоцільно, тому що вихід NO не змінюється, а рівень виходу 57,4 % досягається вже при відношенні 1:1,6. При довжині хвилі опромінюючого

(19) UA (11) 61817 (13) U

джерела 140-572 нм (Al-іскровий спектр) вихід NO падає до 25 %, а при 434-725 нм (неонова лампа) падає до 0.

Хімічно і технологічно запропонованим способом можна одержувати на виході з реактора високі концентрації солетворних оксидів азоту NO+NO<sub>2</sub>, а отже, при обробці їх водою отримувати азотну кислоту підвищеної концентрації.

Потік закису азоту змішують з потоком оксиду азоту (IV) при 50-60 °C в окремому змішувачі і суміш із заданим відношенням N<sub>2</sub>O:NO<sub>2</sub> проходить через реактор з кварцового скла, що опромінюється. На підставі вимірювання реометрами витрат N<sub>2</sub>O і NO<sub>2</sub> і результатів хімічного аналізу отриманих нітрозних газів розраховували матеріальний баланс процесу та його показники.

NO <sub>2</sub> – 302,71л/год – 13,514моль/год	} 22,258моль/год	53,49%об.
NO – 195,87л/год – 8,744моль/год		34,61%об.
N <sub>2</sub> – 67,31л/год – 3,005моль/год		11,90%об.
N <sub>2</sub> O – 0 – 0		0
Всього: 565,89л/год – 25,263моль/год		100%об.

При 100 %-му перетворенні N<sub>2</sub>O всього могло б утворитися NO: 7,067·2=14,134 моль/год.

У досліді з N<sub>2</sub>O утворилося оксидів (NO+NO<sub>2</sub>): 22,258-14,134-8,124 моль/год. Ступінь перетворення N<sub>2</sub>O в NO (вихід NO) склав: 8,124/14,134=0,5748 (57,48 %).

NO <sub>2</sub> – 239,39л/год – 10,687моль/год	} 19,461моль/год	47,63%об.
NO – 195,87л/год – 8,744моль/год		38,97%об.
N <sub>2</sub> – 67,31л/год – 1,953моль/год		13,40%об.
N <sub>2</sub> O – 0 – 0		0
Всього: 502,57л/год – 21,384моль/год		100%об.

Приріст NO склав 57,48 %.

Приклад 3. Умови досліді ті ж, що й у прикладі 1, тільки мольне відношення N<sub>2</sub>O:NO<sub>2</sub> в газі, що

Доказом здійснення запропонованого способу отримання оксидів азоту є приведені нижче приклади.

Приклад 1. Знизу в реактор із кварцового скла довжиною 20 см, діаметром 1 см і висотою опромінення 6 см подають суміш підігрітих до 50-60 °C газів N<sub>2</sub>O і NO<sub>2</sub> в мольному відношенні 1:2 складу:

1) N<sub>2</sub>O-163,2 л/год.-7,286 моль/год.-34,02 % об.  
в т.ч.: N<sub>2</sub>O-158,3 л/год.-7,067 моль/год.  
O<sub>2</sub>-4,9 л/год.-0,219 моль/год.

2) NO<sub>2</sub>-316,6 л/год.-14,134 моль/год.-65,98 % об.

Всього: 479,8 л/год.-21,42 моль/год.-100 % об.

Реактор опромінювався ртутної лампою ПРК-4 з діапазоном довжини хвиль 365-546 нм. На виході з реактора отримана суміш газів складу:

Приклад 2. Умови досліді ті ж, що й у прикладі 1, тільки мольне відношення N<sub>2</sub>O:NO<sub>2</sub> в газі, що подається, становило 1:1,6. В реактор подано NO<sub>2</sub>523,28 л/год. (11,307 моль/год.). На виході з реактора отримана суміш газів складу:

подається, становило 1:1,3 (NO<sub>2</sub>-205,79 л/год.-9,187 моль/год.). На виході з реактора отримана суміш газів складу:

NO <sub>2</sub> – 200,19л/год – 8,937моль/год	} 14,468моль/год	47,30%об.
NO – 123,89л/год – 5,531моль/год		29,27%об.
N <sub>2</sub> – 43,75л/год – 1,953моль/год		10,34%об.
N <sub>2</sub> O – 55,40л/год – 2,473моль/год		13,09%об.
Всього: 423,23л/год – 18,894моль/год		100%об.

Вихід NO на витрачений N<sub>2</sub>O склав 37,36 %.

Приклад 4. Умови досліді ті ж, що й у прикладі 1, тільки мольне відношення N<sub>2</sub>O:NO<sub>2</sub> в газі, що

подається становило 1:1 (NO<sub>2</sub>-158,3 л/год.-7,067 моль/год.). На виході з реактора отримана суміш газів складу:

NO <sub>2</sub> – 156,25л/год – 6,975моль/год	} 11,129моль/год	43,15%об.
NO – 93,04л/год – 4,154 моль/год		25,70%об.
N <sub>2</sub> – 33,65л/год – 1,502моль/год		9,29%об.
N <sub>2</sub> O – 79,15л/год – 3,534моль/год		21,86%об.
Всього: 362,10л/год – 16,165моль/год		100%об.

Приріст NO склав 28,74 %.

Приклад 5. Умови досліду ті ж, що й у прикладі 2, тільки реактор опромінювався неонову газорозрядною лампою з діапазоном довжин хвиль 454-725 нм. На виході з реактора отримана суміш газів складу:

NO<sub>2</sub>-253,28 л/год.-11,307 моль/год. 60,82 % об.  
O<sub>2</sub>-4,895 л/год.-0,219 моль/год. 1,18 % об.

NO <sub>2</sub> – 258,18л/год – 11,526моль/год	} 14,841 моль/год	57,23%об.
NO – 74,26л/год – 3,315 моль/год		16,46%об.
N <sub>2</sub> – 34,68л/год – 1,548моль/год		7,68%об.
N <sub>2</sub> O – 84,04л/год – 3,752моль/год		18,63%об.
Всього: 45116л/год – 20,141 моль/год		100%об

Утворилось NO із N<sub>2</sub>O 14,841-11,307=3,534 моль/год. Вихід NO склав 3,534/14,134=0,2500 (25,0 %).

Приклад 7. (за способом найближчим аналогом). Вмикався зовнішній електрообігрів реактора і при досягненні 300 °С включалася подача енергетичного потоку водню і повітря зверху на пальник і спалювання, після чого температура після пальника встановлювалася на рівні 900 °С. Окремо у випарник подавалася підігріта до 95 °С суміш закису азоту 158,3 л/год. і кисню 84 л/год., яка проходячи через розчин 60 %-ої азотної кислоти насичувалася парами азотної кислоти і води. Отриманий біч-

NO <sub>2</sub> – 95,4л/год – 5,88%об. – 4,265моль/год	} 16,028моль/год
NO – 263,4л/год – 16,24%об. – 11,763моль/год	

H<sub>2</sub>O - 443,5 л/год.-27,35 % об.  
N<sub>2</sub>-599,6 л/год.-36,98 % об.  
O<sub>2</sub>-219,7 л/год.-13,55 % об.  
Разом: 1621,8 л/год.-100 % об.

N<sub>2</sub>O-158,3 л/год.-7,067 моль/год. 38,00 % об.  
Всього: 416,48 л/год.-18,593 моль/год. 100 % об.

Вихід NO склав 0 %.

Приклад 6. Умови досліду ті ж, що й у прикладі 2, тільки газова суміш опромінювалася у Al-іскровому спектрі довжин хвиль 140-572 нм. На виході з реактора отримана суміш газів складу:

ний потік надходив в реактор, де змішувався з енергетичним потоком, після чого температура становила 800 °С. На виході з реактора в складі нітрозних газів закис азоту була відсутня.

Надійшло в реактор:

HNO<sub>3(r)</sub> - 175 л/год.-12,75 % об.-7,8 моль/год.  
N<sub>2</sub>O-158,3 л/год.-11,54 % об.-7,07 моль/год.  
H<sub>2</sub>O(r) - 356,3 л/год.-25,96 % об.  
N<sub>2</sub>-533,4 л/год.-38,87 % об.  
O<sub>2</sub>-149,3 л/год.-10,88 % об.  
Разом: 1372,3 л/год.-100 % об.

Отримано після реактора нітрозних газів:

Утворилося з N<sub>2</sub>O оксидів азоту (NO+NO<sub>2</sub>):  
16,028-7,8=8,228 моль. Вихід NO склав:  
8,228/14,14=0,5819 (58,19 %).