



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **71737** (13) **U**
(51) МПК
C01B 21/20 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

<p>(21) Номер заявки: u 2012 00210</p> <p>(22) Дата подання заявки: 06.01.2012</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 25.07.2012</p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 25.07.2012, Бюл.№ 14</p>	<p>(72) Винахідник(и): Кравченко Інна Василівна (UA), Дишловий Василь Іванович (UA), Тюпало Микола Федорович (UA), Мілоцький Вадим Вадимович (UA)</p> <p>(73) Власник(и): ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ІНСТИТУТ СХІДНОУКРАЇНСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО УНІВЕРСИТЕТУ ІМЕНІ ВОЛОДИМИРА ДАЛЯ (М. СЄВЕРОДОНЕЦЬК), пр. Радянський, 59-а, м. Северодонецьк, Луганська обл., 93400, Україна (UA)</p>
--	--

(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ ОКСИДІВ НІТРОГЕНУ

(57) Реферат:

Спосіб отримання оксидів нітрогену (NO+NO₂) включає змішування азоту, озону та нітроген діоксиду з наступним опроміненням суміші світлом. Оксид нітрогену, що утворюється, окиснюють відомим способом до нітроген діоксиду і суміш вдруге опромінюють.

UA 71737 U

Корисна модель належить до хімічної технології, переважно до отримання солетворних оксидів нітрогену ($\text{NO}+\text{NO}_2$) з молекулярного азоту і може знайти застосування в хімічній промисловості. Солетворні оксиди нітрогену отримують фотохімічним окисненням молекулярного азоту діоксидом нітрогену при УФ-опроміненні газової суміші.

5 З відомих способів отримання солетворних оксидів нітрогену є каталітичне окиснення молекулярного азоту, його кисневими сполуками при 1173-758 К, що описано в патенті Росії № 2156730 від 27.09.2000. Недоліками цього способу є те, що як окиснювач використовується пара нітратної кислоти, застосування високих температур та коштовних тугоплавких гетерогенних каталізаторів на основі оксидів феруму (III), цинку, вісмуту та ін.

10 Найбільш близьким за технологічною суттю та ефектом, що досягається, є спосіб отримання оксидів нітрогену шляхом фотохімічного окиснення молекулярного азоту сумішшю озону й нітроген діоксиду (NO_2) (патент України UA 65486 від 04.05.2011, бюл. № 23, 2011 р.). Недоліком цього способу є складність технології, малі вихід та концентрація NO_2 у кінцевому газі.

15 Задачею корисної моделі є спрощення технології шляхом виключення озону, підвищення виходу та концентрації NO_2 в газі, що відводиться.

Поставлена задача вирішується тим, що реакційну газову суміш $\text{NO}_2+\text{N}_2+\text{O}_2$ опромінують некогерентним УФ-світлом в інтервалі довжин хвиль 230-454 нм, оксид нітрогену, що утворився, окиснюють відомим способом до NO_2 , і суміш вдруге опромінують таким же джерелом.

20 Суть способу включає отримання потоку, що містить азот, окиснювач - NO_2 та кисень, після чого потік піддається Гекогерентному УФ-опроміненню, окисненню NO до NO_2 і опроміненню суміші вдруге ртутними лампами.

Новизна способу полягає в тому, що окиснення молекулярного азоту проводять не сумішшю нітроген діоксиду та озону, яка опромінюється в діапазоні довжин хвиль 365-725 нм одночасно неоновію та ртутною лампами як в найближчому аналозі, а тільки нітроген діоксидом і, для виключення озону отриману газову суміш опромінують УФ-світлом 230-454 нм одночасно джерелами (лампами) в кількості 2-7 штук, а NO , що утворився, окиснюють до NO_2 і опромінують суміш вдруге таким же джерелом. При цьому вихід NO_2 з N_2 складає від 46 до 111,4 % з урахуванням кількості циркулюючого NO_2 , та після виділення утвореного NO_2 конденсацією, решту суміші газів $\text{NO}_2+\text{N}_2+\text{O}_2$ після доведення до заданого мольного співвідношення повертають в цикл на перше опромінення. Зменшення кількості ртутних ламп до однієї для першого опромінення недоцільно тому, що призводить до зниження виходу NO_2 на рівні його утворення у способі прототипу (28,7 %). Збільшення кількості ртутних ламп для першого опромінення до 8 й більше недоцільно, оскільки не приводить до підвищення виходу NO_2 більше, ніж на 111,4 %, що досягається використанням 7 ртутних ламп. Заміна інтервалу довжин хвиль у двох послідовних УФ-опроміненнях суміші газів $\text{N}_2+\text{NO}_2+\text{O}_2$ з 230-454 нм, що забезпечується застосуванням ртутної лампи, де вихід NO_2 46-113 %, на інтервал 365-725 нм, як у способі найближчого аналога, що забезпечується застосуванням 2-х ламп, з них однієї лампи з інтервалом довжин хвиль 365-579 нм і однієї неоновію лампи з інтервалом довжин хвиль 434-725 нм, недоцільна тому, що навіть із застосуванням озону вихід NO_2 не перевищує 28,7 %.

Потік газів $\text{NO}_2+\text{N}_2+\text{O}_2$, очищених від інертних газів, направляють в реактор з кварцового скла, який опромінюється по перерізу реактора одночасно 2-7 шт. ртутними лампами з діапазоном довжин хвиль 230-454 нм. В реакторі відбувається послідовне поглинання молекулою NO_2 спочатку фотону з довжиною хвилі 432 нм, потім фотону з довжиною хвилі 449 нм з утворенням атома кисню конфігурації $\text{O}(\text{D})$, який окиснює N_2 до N_2O , а далі - у цільовий продукт - NO . У суміші газів, що містить O_2 , N_2 , NO_2 , NO , після першого реактора-опромінювача окиснюють NO до NO_2 та опромінують у другому реакторі, після чого направляють в окиснювач NO до NO_2 й далі в холодильник-конденсатор, де нітроген діоксид конденсується у рідину N_2O_4 . Потім в сепараторі газу N_2+O_2 відділяються і повертаються в цикл, куди додають витрачені кисень та азот, рідка N_2O_4 насосом частково повертається в цикл для підтримання заданого мольного співвідношення $\text{NO}_2:\text{N}_2:\text{O}_2$ в першому реакторі-опромінювачі, а решту N_2O_4 надають споживачам виробництв нітратної кислоти, нітратних мінеральних добрив, солей нітритів та нітратів, розчинників, вибухових речовин й ін.

55 На підставі результатів хімічного аналізу вихідних та отриманих газових сумішей, а також вимірювань витрат газів розраховували матеріальний баланс процесу та його показники.

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

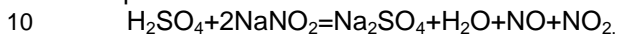
Приклад 1.

60 Окиснення азоту повітря проводили на дослідній установці, що зображена на кресленні.

Установка складається з вузлів отримання оксидів нітрогену $\text{NO}+\text{NO}_2$, окиснення NO до NO_2 , опромінення суміші $\text{NO}_2+\text{N}_2+\text{O}_2$ ртутними лампами та вловлювання NO_2 лужним розчином і містить:

1 – ємність, 2 – мірна ємність сульфатної кислоти, 3 – насадка із скла, 4_{1,2,3} – доокиснювач, 5_{1,2} – кварцова трубка, 6_{1,2} – джерела опромінювання, 7 – лужна пастка, 8 – холодильник, 9 – водоструминний насос, 10_{1,2} – реометри, А_{т1}, А_{т2} – аналізні точки.

Утворення нітроген монооксиду та нітроген діоксиду здійснюється в ємності 1 шляхом доливання сульфатної кислоти (90-95 %-ої) з мірної ємності 2 до насиченого розчину нітриту натрію:



Окиснення NO до NO_2 здійснюється в ємності поз. 1 та в першому до окиснювача 4₁, заповненому насадкою зі скла. Необхідне мольне співвідношення $\text{NO}_2:\text{N}_2:\text{O}_2=1:1:1$ досягали шляхом контролю швидкостей подачі повітря в ємності 1 за допомогою водоструминного насоса 9 й додаванням сульфатної кислоти з мірника 2 на розчин нітриту натрію в ємності 1. Склад вихідної газової суміші визначали в аналізній точці А_{т1}, її витрату вимірювали реометром 10₁. Газову суміш в реакторі 5₁ опромінювали двома ртутними лампами ДРТ-125 (230-454 нм), встановленими протилежно по перерізу реактора. Після реактора 5₁ газова суміш проходила другий, аналогічний першому, доокиснювач 4₂, та другий реактор 5₂, що опромінювали таким же джерелом, і потім доокиснювач 4₃, після чого склад газу визначався в аналізній точці А_{т2}, витрата вимірювалась реометром 10₂. Склад і витрата газу на вході в реактор 5₁ прикладу 1 наступний:

N_2 - 22,4 л/год. - 1 моль/год. - 33,3 % об.

O_2 - 22,4 л/год. - 1 моль/год. - 33,3 % об.

NO_2 - 22,4 л/год.-1 моль/год. - 33,3 % об.

Всього: 67,2 л/год. - 3 моль/год. - 100 % об.

Після доокиснювача поз. 4₃ в аналізній точці поз. А_{т2} склад і витрата газу:

N_2 - 17,18 л/год. - 0,7669 моль/год. - 27,72 % об.

O_2 - 11,96 л/год. - 0,5334 моль/год. - 19,29 % об.

NO_2 - 32,84 л/год. - 1,4663 моль/год. - 52,99 % об.

Всього: 61,98 л/год. -2,7669 моль/год. - 100 % об.

Таким чином, NO_2 отримано більше, ніж завантажено у $1,4663/1=1,4663$ разу, тобто на 46,63 %; концентрація NO_2 в кінцевому газі склала 52,99 % об.

Приклад 2.

Умови досліду ті ж, що й у прикладі 1, тільки газову суміш в реакторі 5₁ опромінювали лампами ДРТ-125 в кількості 6 штук.

Після доокиснювача 4₃ в аналізній точці А_{т2} склад і витрата газу:

N_2 - 10,04 л/год. - 0,4484 моль/год. - 15,23 % об.

O_2 - 8,89 л/год. - 0,3968 моль/год. - 13,46 % об.

NO_2 - 47,11 л/год. - 2,1032 моль/год. - 71,31 % об.

Всього: 66,04 л/год. - 2,9484 моль/год. - 100 % об.

Таким чином, NO_2 отримано більше, ніж завантажено у $2,1032/1=2,1032$ рази, тобто на 110,32 %; концентрація NO_2 в кінцевому газі склала 71,31 % об.

Приклад 3.

Умови досліду ті ж, що й у прикладі 1, тільки газову суміш опромінювали в реакторі 3₁ лампами ДРТ-125 в кількості 7 шт.

Після доокиснювача 4₃ в аналізній точці А_{т2} склад і витрата газу:

N_2 - 9,22 л/год. - 0,4430 моль/год. - 15,12 % об.

O_2 - 8,36 л/год. - 0,3733 моль/год. - 12,74 % об.

NO_2 - 47,35 л/год. - 2,11395 моль/год. - 72,14 % об.

Всього: 65,63 л/год. - 2,9303 моль/год. - 100 % об.

Таким чином, NO_2 отримано більше, ніж завантажено у $2,11395/1=2,11395$ разу, тобто на 111,4 %; концентрація NO_2 в кінцевому газі склала 72,14 % об.

Приклад 4.

Умови досліду ті ж, що й у прикладі 1, тільки опромінення реакційної маси в реакторі 5₁ проводили ртутними лампами в кількості 8 штук.

Після доокиснювача 4₃ в аналізній точці А_{т2} склад і витрата газу такі ж, що і в прикладі 3.

NO_2 отримано більше, ніж завантажено на 111,3 %, концентрація NO_2 в кінцевому газі склала 72,1 % об. Тобто показники прикладу 4 не є кращими від показників прикладу 3.

Приклад 5.

(За способом найближчого аналога). На промисловій установці генерації озону відбирали озоновану суміш, яка складалась з кисню, азоту та озону, додавали в неї газоподібний нітроген діоксид до мольного співвідношення $O_3:NO_2:N_2=1:4:3$ наступного складу:

1) Озонована суміш в т.ч.

5 O_3 - 126 л/год. - 5,625 моль/год. - 1,8 % об.

N_2 - 378 л/год. - 16,875 % об. - 5,4 % об.

O_2 - 5990,8 л/год. - 267,4 моль/год. - 85,5 % об.

2) NO_2 - 511,8 л/год. - 22,85 моль/год. - 7,31 % об.

Разом: 7006,6 л/год. - 312,794 моль/год. - 100 % об.

10 Отриману суміш пропускали через кварцову трубку діаметром 1 см, що має зону опромінення 6 см й далі подавали в ємність для окиснення NO у NO_2 . Суміш в трубці опромінювали одночасно ртутною (діапазон довжин хвиль 365-579 нм) та неоновую (діапазон довжин хвиль 434-725 нм) лампами. На виході з окиснювача NO отримана суміш газів складу:

O_2 - 6034,9 л/год. - 269,415 моль/год. - 86,22 % об.

15 NO_2 - 658,6 л/год. - 29,402 моль/год. - 9,41 % об.

N_2 - 305,6 л/год. - 13,642 моль/год. - 4,37 % об.

Всього: 6989 л/год. - 312,458 моль/год. - 100 % об.

У досліді 5 з N_2 утворюється оксидів нітрогену: $29,402 \cdot 22,85 = 6,561$ моль/год. Після досліду було отримано NO_2 більше, ніж використано свіжого у $29,402/22,85 = 1,2874$ рази, тобто приріст NO_2 складає 28,74 % при його концентрації 9,41 % об.

20 Порівнюючи результати прикладів 2-4 та 5 видно, що у заявленому способі вихід NO_2 і його концентрація в кінцевому газі вище, ніж за способом найближчого аналога більш як у 3,96 та 7,67 разів відповідно.

25

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

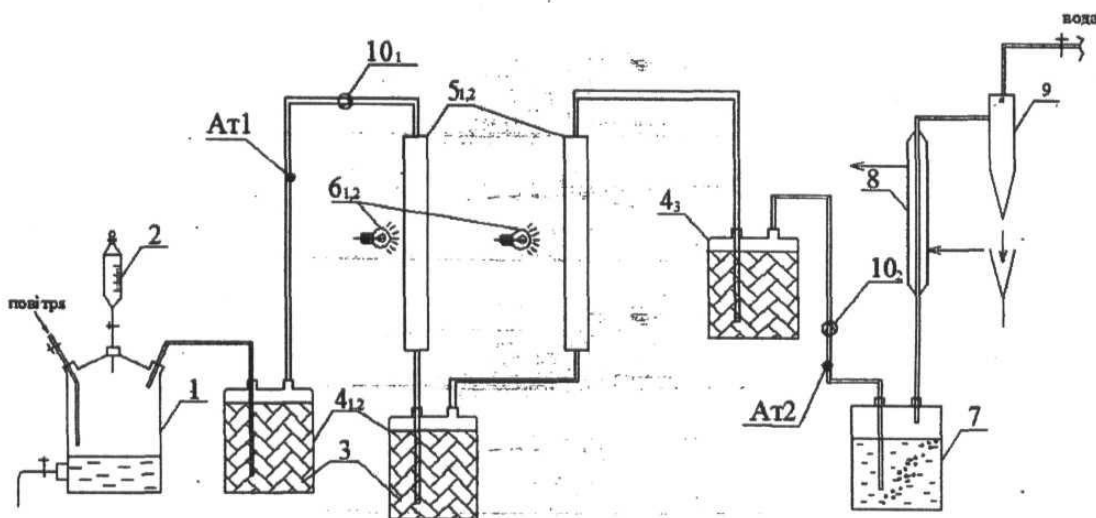
1. Спосіб отримання оксидів нітрогену ($NO+NO_2$) змішуванням азоту, озону та нітроген діоксиду з наступним опроміненням суміші світлом 365-725 нм, який **відрізняється** тим, що для збільшення виходу оксидів нітрогену, підвищення їх концентрації у складі кінцевого газу та спрощення технології за рахунок виключення озону, суміш кисню, нітроген діоксиду та азоту опромінюють світлом в діапазоні довжин хвиль 230-454 нм, а оксид нітрогену, що утворюється, окиснюють відомим способом до нітроген діоксиду і суміш вдруге опромінюють.

30

2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що перше УФ-опромінення суміші кисню, азоту та нітроген діоксиду в діапазоні довжин хвиль 230-454 нм ведуть газорозрядними лампами в

35

кількості від 2-х до 7 штук.



Комп'ютерна верстка Л.Литвиненко

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