



УКРАЇНА

(19) UA (11) 65486 (13) U
(51) МПК
C01B 21/20 (2006.01)ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИОПИС
ДО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ ОКСИДІВ НІТРОГЕНУ

1

2

(21) u201105568

(22) 04.05.2011

(24) 12.12.2011

(46) 12.12.2011, Бюл.№ 23, 2011 р.

(72) КРАВЧЕНКО ІННА ВАСИЛІВНА, ДИШЛОВИЙ
ВАСИЛЬ ІВАНОВИЧ, ТЮПАЛО МИКОЛА ФЕДО-
РОВИЧ(73) ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ІНСТИТУТ СХІДНОУКРА-
ЇНСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО УНІВЕРСИТЕТУІМЕНІ ВОЛОДИМИРА ДАЛЯ (М. СЕВЕРОДО-
НЕЦЬК)(57) Спосіб отримання оксидів нітрогену (NO+NO₂) каталітичним окисненням молекулярного азоту його оксигеновмісними сполуками, який **відрізняється** тим, що молекулярний азот та озон змішують з нітрогендіоксидом у мольному відношенні O₃:NO₂:N₂=1:(3-4):3 при температурі 50-60 °С і суміш опромінують світлом з діапазоном довжин хвиль 365-725 нм.

Корисна модель належить до хімічної технології, переважно до отримання солетвірних оксидів нітрогену (NO+NO₂) з молекулярного азоту і може знайти застосування в хімічній промисловості. Солетвірні оксиди нітрогену отримують фотохімічним окисненням молекулярного азоту сумішшю озону та нітрогендіоксиду.

З відомих способів отримання солетвірних оксидів нітрогену з молекулярного азоту є каталітичне окиснення молекулярного азоту парою нітратної кислоти, що описана в патенті Росії №2070865 від 27.12.1996. Недоліком цього способу є те, що як сировина використовується коштовний аміак, і за рахунок окиснення молекулярного азоту отримують лише 65-85 % товарної кислоти.

Найбільш близьким за технологічною суттю і ефекту, що досягається, є вибраний нами за прототип спосіб отримання оксидів нітрогену шляхом каталітичного окиснення молекулярного азоту його оксигеновмісними сполуками при 900-485 °С [патент Росії №2156730 від 27.09.2000]. Недоліком цього способу є застосування високих температур та використання коштовних тугоплавких гетерогенних катализаторів на основі ферум (III) оксиду, цинку, вісмуту й ін.

Задачею корисної моделі є зниження температури від: 900-485 °С до 50-60 °С, достатньої для виключення димеризації використовуваного окиснювача NO₂ в N₂O₄.

Поставлена задача вирішується тим, що реакційну газову суміш O₃+NO₂+N₂ опромінують некогерентним світлом.

Суть способу включає отримання потоку суміші газів, що містить озон, азот і окиснювач - нітро-

гендіоксид, після чого потік піддається некогерентному опроміненню.

Новизна способу полягає в тому, що окиснення молекулярного азоту проводять не проміжними продуктами розкладання пари нітратної кислоти як в прототипі, а кінцевим продуктом розкладання нітратної кислоти - нітрогендіоксидом в суміші з озоном, і для зниження температури отриману газову суміш у мольному відношенні O₃:NO₂:N₂=1:(3-4):3 опромінують світлом з діапазоном довжини хвиль 365-725 нм (одночасно ртутна та неонова лампи). При цьому вихід NO₂ з N₂ за один прохід складає до 23-33 %. Перед опромінюванням в озоновану суміш вводять NO₂ до мольного співвідношення, що задається. Зниження кількості нітрогендіоксиду в заданому мольному співвідношенні нижче трьох призводить до накопичення домішки N₂O в продуктах реакції від 0,25 % об. й більше. Підвищення кількості NO₂ в цьому мольному співвідношенні вище 4 недоцільно, оскільки домішка N₂O вже не утворюється, кількісний вихід NO₂ з N₂ не змінюється, а об'єм суміші, що переробляється, збільшується.

Потік O₂ або суміші O₂+N₂ подають в озонатор, де в зоні коронного розряду утворюється озон. На виході з озонатора до суміші газів O₂+O₃+N₂ додають нітрогендіоксид з температурою до 50-60 °С. Отриману таким чином суміш направляють в реактор з кварцового скла, який опромінюється одночасно ртутною (діапазон довжин хвиль 365-546 нм) та неоновую (діапазон довжин хвиль 434-725 нм) лампами. В реакторі відбуваються процеси утворення проміжних реагентів, які окиснюють молекулярний азот в цільовий продукт -NO. Суміш

(13) U
(11) 65486
(19) UA

газів після реактора, що містить O_2 , N_2 , NO_2 , NO , направляють в окиснювач NO до NO_2 й далі в холодильник-конденсатор, де нітрогендіоксид конденсується у рідину N_2O_4 . Рідкий N_2O_4 насосом частково повертають через підігрівач в цикл для підтримування заданого мольного співвідношення $O_3:NO_2:N_2$ перед реактором, що опромінюється, а решту N_2O_4 надають споживачам виробництв нітратної кислоти. Оскільки озон повністю витрачається, а зайві продукти-домішки не створюються, то таким чином здійснюється безперервне на 100 % повне перетворення молекулярних газів O_2 та N_2 , що дозуються, в оксиди нітрогену: $O_2+N_2 \rightarrow 2NO$. На підставі результатів хімічного аналізу вихідних та отриманих газових сумішей, а також вимірювань реометрами витрат газів розраховували матеріальний баланс процесу та його показники.

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

Приклад 1. На промисловій установці генерації озону відбирали озоновану суміш, що складалась з кисню, азоту та озону, в яку додавали нітрогендіоксид до мольного співвідношення $O_3:NO_2:N_2=1:4:3$, наступного складу:

1) Озонована суміш

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

N_2 -378 л/год.-16,875 моль/год.-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.

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

Отриману суміш пропускали через кварцову трубку діаметром 1 см, що має зону опромінення 6 см, і далі подавали в ємність для окиснення NO в NO_2 . Суміш в трубці опромінювали одночасно ртутною (діапазон довжин хвиль 365-546 нм) та неонову (діапазон довжин хвиль 434-725 нм) лампами. На виході з окиснювача NO отримана суміш газів складу:

O_2 -6304,9 л/год.-269,415 моль/год.-86,22 % об.

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 1 з N_2 утворилося оксидів нітрогену: $29,402-22,85=6,561$ моль/год. Після досліді було отримано NO_2 більше, ніж використано свіжого у $29,402/22,85=1,2874$ раза, тобто приріст NO_2 склав 28,74 % при його концентрації 9,41 % об.

Приклад 2. Умови досліді ті ж, що й у прикладі 1, тільки мольне відношення $O_3:NO_2:N_2$ в газі, що опромінюється, становило відповідно 1:5:3, NO_2 подавали 28,55 моль/год. На виході з окиснювача NO отримана суміш газів складу:

O_2 -6034,9 л/год.-269,415 моль/год.-84,67 % об.

NO_2 -786,5 л/год.-35,112 моль/год.-11,04 % об.

N_2 -305,6 л/год.-13,642 моль/год.-4,29 % об.

Всього: 7127,0 л/год.-318,168 моль/год.-100 % об.

У досліді 2 з N_2 утворилося оксидів нітрогену. $35,112-22,85=6,562$ моль/год. Після досліді було отримано NO_2 більше, ніж використано свіжого у

$35,112/28,55=1,2298$ раза, тобто приріст NO_2 склав 22,98 % при його концентрації 11,04 % об.

Приклад 3. Умови досліді ті ж, що й у прикладі 1, тільки мольне відношення $O_3:NO_2:N_2$ в газі, що опромінюється, становило відповідно 1:3:3, NO_2 подавали 16,875 моль/год. На виході з окиснювача NO отримана суміш газів складу:

O_2 -6045,8 л/год.-269,9 моль/год.-87,97 % об.

NO_2 -511,2 л/год.-22,82 моль/год.-7,44 % об.

N_2O -16,7 л/год.-0,746 моль/год.-0,24 % об.

N_2 -298,4 л/год.-13,324 моль/год.-4,35 % об.

Всього: 6872,1 л/год.-306,787 моль/год.-100 % об.

У досліді 3 з N_2 утворилося оксидів нітрогену: $22,82-17,128=5,692$ моль/год. Після досліді було отримано NO_2 більше, ніж використано свіжого у $22,82/17,128=1,3323$ раза, тобто приріст NO_2 склав 33,23 % при його концентрації 7,44 % об. В продуктах реакції з'явилась домішка динітрогену монооксиду в кількості 0,24 % об.

Приклад 4. Умови досліді ті ж, що й у прикладі 1, тільки мольне відношення $O_3:NO_2:N_2$ в газі, що опромінюється, становило відповідно 1:2:3, NO_2 подавали 11,25 моль/год. На виході з окиснювача NO отримана суміш газів складу:

O_2 -6081,3 л/год.-271,484 моль/год.-90,19 % об.

N_2 -275,2 л/год.-12,287 моль/год.-4,08 % об.

NO_2 -314,8 л/год.-14,054 моль/год.-4,67 % об.

N_2O -71,3 л/год.-3,186 моль/год.-1,06 % об.

Всього: 6742,6 л/год.-301,012 моль/год.-100 % об.

У досліді 4 з N_2 утворилося оксидів нітрогену: $14,054-11,25=2,804$ моль/год. Після досліді було отримано NO_2 більше, ніж використано свіжого у $14,054/11,25=1,2493$ раза, тобто приріст NO_2 склав 24,93 % при його концентрації 4,67 % об. Утворилося домішки динітрогену монооксиду 1,06 % об.

Приклад 5. (За способом прототипу). За рахунок електрообігріву підігрівається реактор окиснення до 300 °C та випаровувач нітратної кислоти до 95 °C. Включалася подача азотно-водневої суміші, яку запалюють на платиновому катализаторі й підвищують температуру до 900 °C. В процесі окиснення азоту склад газової суміші наступний:

до пальника (300 °C):

H_2 -130,0 л/год.-16,25 % об.

N_2 -533,4 л/год.-66,67 % об.

O_2 -130,3 л/год.-16,24 % об.

H_2O -6,3 л/год.-0,84 % об.

Разом: 800 л/год.-100 % об.

після пальника (900 °C) на платиновому катализаторі:

N_2 -533,4 л/год.-72,6 % об.

O_2 -65,3 л/год.-8,9 % об.

H_2O - 136,3 л/год.-18,5 % об.

Разом: 735 л/год.-100 % об.

бічний потік (95 °C)

HNO_3 -175,0 л/год.-22,0 % об.

H_2O - 220,0 л/год.-27,6 % об.

O_2 -84,0 л/год.-10,6 % об.

N_2 -316,6 л/год.-39,8 % об.

Разом: 795 л/год.-100 % об.

до катализатора (750 °C)

HNO_3 -175,0 л/год.-11,4 % об.-7,813 моль/год.

N_2 -849,4 л/год.-55,5 % об.

O₂-149,3 л/год.-9,8 % об.
H₂O - 356,3 л/год.-23,3 % об.
Разом: 1530 л/год.-100 % об.
після оксидного тугоплавкого каталізатора
(485 °С)
N₂-775,9 л/год.-45,7 % об.
O₂-156,3 л/год.-9,2 % об.
H₂O - 443,8 л/го.-26,1 % об.
NO-220,5 л/год.-13,0 % об.-9,843 моль/год.
NO₂-101,5 л/год.-6,0 % об.-4,531 моль/год.
Разом: 1698,0 л/год.-100 % об.
У досліді 5 з N₂ утворилося NO₂: 9,843+4,531-
7,813=6,561 моль/год. Після досліді було отрима-

но моль NO₂ більше, ніж використано моль свіжої нітратної кислоти у $14,374/7,813=1,84$ раза, тобто приріст NO₂ склав 84 % від витраченої нітратної кислоти.

Порівнюючи результати окиснення молекулярного азоту видно, що в досліді 1,2,3 заявленого способу та в досліді 5 за способом прототипу отримуються практично рівні годинні кількості оксидів NO+NO₂, тільки в заявленому способі температура становить 50-60 °С, замість 900-485 °С за прототипом та без застосування гетерогенних каталізаторів.