



УКРАЇНА

(19) UA (11) 61692 (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) u201100250

(22) 10.01.2011

(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(57) Спосіб отримання оксидів азоту (NO+NO₂), що здійснюють окисненням закису азоту проміжними продуктами термічного розкладання азотної кислоти, який відрізняється тим, що окиснення закису азоту проводять при 550-750°C, переважно при 650-700°C, в присутності каталізатора для окиснення молекулярного азоту на основі триоксиду заліза - 76% з активуючими добавками оксиду цинку - 16% та триоксиду вісмуту - 8%.

Корисна модель належить до способу отримання солетворних оксидів азоту (NO+NO₂) із закису азоту і може знайти застосування в хімічній промисловості.

З відомих способів отримання солетворних оксидів азоту (NO+NO₂) з закису азоту, що утворюється як відхід у виробництві адипінової кислоти за методом окиснення циклогексанолу азотною кислотою, є спосіб термічного розкладання N₂O разом з воднем або метанолом при температурі 1210°C (патент Японії 61-257940 від 15.11.1986). Недоліком цього способу отримання солетворних оксидів азоту з закису азоту є низький ступінь перетворення N₂O в NO, який становить близько 21%.

Найбільш близьким по технічній суті і ефекту, що досягається, є спосіб отримання оксидів азоту (NO+NO₂) проміжними продуктами розкладання азотної кислоти при температурі 600-750°C (патент України №55946 від 19.07.2010). Недоліком даного способу є низький вихід NO на витрачений N₂O, який досягає 58,2%, тому значна частина азотної кислоти, що раніше витратилася на утворення N₂O, втрачається безповоротно.

Задачею корисної моделі є підвищення ефективності перетворення закису азоту за рахунок утворення з нього більшої кількості солетворних оксидів азоту (NO+NO₂).

Поставлена задача досягається тим, що реакцію окиснення закису азоту проміжними продуктами термічного розкладання азотної кислоти проводять не гомогенно в об'ємі, а гетерогенно на поверхні каталізатора.

Суть способу включає отримання і змішання потоку газу, що містить закис азоту і окиснювач у вигляді пари азотної кислоти, і енергетичного по-

току для компенсації ендотермічного ефекту, одержуваного спалюванням водню або азотоводневої суміші в кисні. Підтримання заданої температури процесу можливе також і за допомогою електрообігріву. Отриману реакційну суміш газів пропускають через термостійкий каталізатор.

Потік закису азоту з парами окиснювача утворюється в окремому апараті шляхом барботування нагрітого газу N₂O через розчин азотної кислоти.

Новизна способу полягає в тому, що окиснення закису азоту проміжними продуктами розкладання азотної кислоти за брутто-реакцією:



$$\Delta H^{\circ}_{298} = 176,24 \text{ кДж}$$

проводять у присутності каталізатора для окиснення молекулярного азоту на основі триоксиду заліза (76%) з активуючими добавками оксиду цинку (16%) і триоксиду вісмуту (8%) (патент РФ 2131398 від 09.07.1997). При цьому вихід NO зростає більш ніж в 1,5 разу в порівнянні з виходом за способом прототипу і досягає величини 88,6% від теоретичного виходу за наведеною брутто-реакцією витрачання N₂O до NO.

Хімічно і технологічно можна запропонованим способом отримати на виході з реактора високі концентрації солетворних оксидів азоту (більше 20% об.), а отже, при обробці їх водою отримувати азотну кислоту підвищених концентрацій.

Основним апаратом лабораторної установки є реактор з термостійкого скла, заповнений залізооксидним каталізатором, який обігривається електрообігрівом і зверху пальником, що спалює водень. Збоку через розподільчий пристрій вище шару каталізатора в газову суміш, отриману при згорянні водню, подається з температурою 95°C

(19) UA (11) 61692 (13) U

газовий потік суміші пари азотної кислоти і закису азоту. Бічний газовий потік отримується окремо у випарнику, куди насосом з ємності циркулює азотна кислота. Знизу в випарник з балона через електрообігрівач подається закис азоту.

На підставі виміру реометрами потоків повітря, водню, закису азоту, рівнеміром азотної кислоти та результатів хімічного аналізу отриманих нітрозних газів розраховували матеріальний баланс процесу та його показники.

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

Приклад 1.

Для приготування каталізатора, що складається з 76% Fe_2O_3 , 16% ZnO і 8% V_2O_5 , використовували кристалічні нітрати $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та $\text{V}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ реактивної чистоти. Нітрати в заданому співвідношенні перемішували і нагрівали до 500°C протягом 3-х годин, по-

тім таблетували і таблетки прожарювали при 700°C . Прожарені таблетки охолоджували, дробили і фракцію середньомедіанного розміру 0,2-0,3см завантажували в реактор діаметром 2см і об'ємом каталізатора 63см^3 , що забезпечувало в експериментах об'ємну швидкість газу 15000-25000 година⁻¹.

Включався обігрів реактора і при досягненні 300°C включалася подача енергетичного потоку водню і повітря на пальник і спалювання, після чого температура після пальника встановлювалася на рівні 900°C . Окремо у випарник подавалася підігріта до 95°C суміш закису азоту 158,3л/год. і кисню 84л/год., яка, проходячи через розчин 60%-ої азотної кислоти, насичувалася парами азотної кислоти і води. Отриманий бічний потік надходив в реактор, де змішувався з енергетичним потоком, після чого температура становила 750°C .

Надійшло в реактор:

$\text{HNO}_3(\text{r})$	175л/год.	12,75% об.	7,8моль/год.
N_2O	158,3л/год.	11,54% об.	7,07моль/год.
$\text{H}_2\text{O}(\text{r})$	356,3л/год.	25,96% об.	
N_2	533,4л/год.	38,87% об.	
O_2	149,3л/год.	10,88% об.	
Разом:	1372,3л/год.	100% об.	

На виході з реактора отримано нітрозний газ складу:

NO_2	121,0л/год.	7,52% об.	5,4 моль/год	} 20,294моль/год.
NO	333,6л/год.	20,75% об.	14,894моль/год	
H_2O	433,5л/год.	26,97% об.		
N_2	551,8л/год.	34,33% об.		
O_2	167,7л/год.	10,43% об.		
N_2O	0	0		
Разом:	1607,6л/год.	100% об.		

Утворилося з N_2O оксидів азоту ($\text{NO}+\text{NO}_2$): $20,294 \cdot 7,8 = 12,494$ моль. При 100%-ому перетворенні N_2O могло утворитися NO : $7,07 \cdot 2 = 14,14$ моль/год. Вихід NO на витрачений N_2O склав: $12,494/14,14 = 0,884$ (88,4%).

Приклад 2.

Умови досліду ті ж, що в прикладі 1, тільки готувався залізооксидний каталізатор складу, % мас.: Fe_2O_3 -76%, ZnO -12% та V_2O_5 -12%.

Вихід NO на витрачений N_2O склав 82,0%.

Приклад 3.

Умови досліду ті ж, що в прикладі 1, тільки готувався залізооксидний каталізатор складу, % мас.: Fe_2O_3 -76%, ZnO -20% та V_2O_5 -4%.

Вихід NO на витрачений N_2O склав 81,5%.

Приклад 4.

Умови досліду ті ж, що в прикладі 1, тільки температура після змішування газових потоків перед каталізатором складала 700°C .

Вихід NO на витрачений N_2O склав 88,6%.

Приклад 5.

Умови досліду ті ж, що в прикладі 1, тільки температура після змішування газових потоків перед каталізатором складала 650°C .

Вихід NO на витрачений N_2O склав 64,1%.

Приклад 6.

Умови досліду ті ж, що в прикладі 1, тільки температура після змішування газових потоків перед каталізатором складала 600°C .

Вихід NO на витрачений N_2O склав 23,0%.

Приклад 7.

Умови досліду ті ж, що в прикладі 1, тільки температура після змішування газових потоків перед каталізатором складала 550°C .

Вихід NO на витрачений N_2O склав 18,2%.

Приклад 8.

По прототипу. Вмикався обігрів реактора і при досягненні 300°C включалася подача енергетичного потоку водню і повітря на пальник і спалювання, після чого температура після пальника встановлювалася на рівні 900°C . Окремо у випарник подавалася підігріта до 95°C суміш закису азоту 158,3л/год. і кисню 84л/год., яка, проходячи через розчин 60%-ої азотної кислоти, насичувалася парами азотної кислоти і води. Отриманий бічний потік надходив в реактор, де змішувався з енергетичним потоком, після чого температура становила 800°C . На виході з реактора в складі нітрозних газів закис азоту був відсутній.

Надійшло в реактор:

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

Отримано після реактора нітрозних газів:

NO ₂	95,4 л/год.	5,88 % об.	4,265 моль/год	} 16,028 моль/год.
NO	263,4 л/год.	16,24 % об.	11,763 моль/год	
H ₂ O	443,5 л/год.	27,35 % об.		
N ₂	599,6 л/год.	36,98 % об.		
O ₂	219,7 л/год.	13,55 % об.		
Разом:	1621,8 л/год.	100 % об.		

Утворилося з N₂O оксидів азоту (NO+NO₂): 16,028-7,8=8,228 моль. Вихід NO склав: 8,228/14,14=0,5819 (58,19 %).

201100250