



УКРАЇНА

(19) UA (11) 55946 (13) U  
(51) МПК (2009)  
C01B 21/00МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ  
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під  
відповідальність  
власника  
патенту

## (54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ ОКСИДІВ АЗОТУ

1

2

(21) u201009092

(22) 19.07.2010

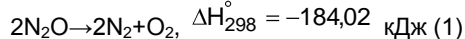
(24) 27.12.2010

(46) 27.12.2010, Бюл.№ 24, 2010 р.

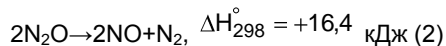
(72) КРАВЧЕНКО ІННА ВАСИЛІВНА, ТЮЛЬПІНОВ  
КОСТЯНТИН ОЛЕКСАНДРОВИЧ, ДИШЛОВИЙ  
ВАСИЛЬ ІВАНОВИЧ, ТЮПАЛО МИКОЛА ФЕДО-  
РОВИЧ, ТЮЛЬПІНОВ ОЛЕКСАНДР ДМИТРОВИЧ,  
САЛОМАХІНА СВІТЛАНА ОЛЕКСАНДРІВНА(73) ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ІНСТИТУТ СХІДНОУКРА-  
ЇНСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО УНІВЕРСИТЕТУ  
ІМЕНІ ВОЛОДИМИРА ДАЛЯ(57) Спосіб отримання оксидів азоту (NO+NO<sub>2</sub>)  
окисленням закису азоту, який відрізняється тим,  
що закис азоту насичують парою нітратної кислоти  
при температурі 80-95 °С і подають в зону реакто-  
ра з температурою 600-750 °С.

Корисна модель відноситься до способу отримання солетворних оксидів азоту (NO+NO<sub>2</sub>) із закису азоту і може знайти застосування в хімічній промисловості.

Відомий спосіб отримання солетворних оксидів азоту із закису азоту, що утворюється як відхід у виробництві адипінової кислоти (патент Японії 61-257940 від 15.11.1986). Сутність способу полягає у одночасному здійсненні екзотермічної реакції при спалюванні водню або метанолу і закису азоту при температурі 1210 °С



і ендотермічного розкладання закису азоту



В результаті сумарний процес



є екзотермічним, а вихід оксиду азоту (II) досягає 21 % на витрачений N<sub>2</sub>O, з якого одержують нітратну кислоту і повторно використовують у виробництві адипінової кислоти.

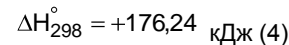
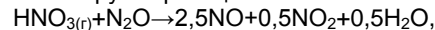
Недоліком відомого способу отримання солетворних оксидів азоту із закису азоту є низький ступінь перетворення цільової реакції (2) і тому велика частина нітратної кислоти, раніше витрачена на утворення N<sub>2</sub>O, втрачається безповоротно.

Задачею корисної моделі є підвищення ефективності способу отримання оксидів азоту за рахунок утворення з закису азоту більшої кількості солетворних оксидів азоту.

Поставлене завдання розв'язують тим, що закис азоту насичують парою нітратної кислоти при температурі 80-95 °С і подають в зону реактора з температурою 700-750 °С.

Як енергетичне джерело, необхідне для здійснення температурного режиму, закис азоту не використовують, а використовують тільки тепло від горіння газу, що містить водень, або зовнішній обігрів.

Пропонований спосіб реалізується таким чином. Окислення закису азоту проводять не закисом азоту як в прототипі, а проміжними продуктами термічного розпаду нітратної кислоти при 600-750 °С по брутто-реакції



Основним апаратом лабораторної установки з кварцового скла є реактор, який обігрівають або електрообігрівачем, або пальником, що спалює водень, або і тим і іншим. Збоку, через розподільний пристрій в газову суміш, одержану при горінні водню, подають газовий потік суміші пари нітратної кислоти і закису азоту при температурі 95 °С. Потік закису азоту з парами окислювача отримують у випарнику, куди насосом з ємності подають нітратну кислоту. Знизу у випарник з балона через обігрівач подають закис азоту.

На підставі виміру реометрами потоків повітря, водню, закису азоту, рівнеміром нітратної кислоти і результатів хімічного аналізу одержаних нітрозних газів розраховують матеріальний баланс процесу і його показники.

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

Приклад 1. Включають обігрів реактора і при температурі 300 °С включають подачу енергетичного потоку: водню у кількості 130 л/годину і повітря у кількості 700 л/годину, на спалювання. Тем-

(13) U

(11) 55946

(19) UA

пература після пальника встановлюється на рівні 900°C. У випарник подають підігріту до 80-95°C суміш закису азоту у кількості 158,3 л/годину і кисню у кількості 84 л/годину. Суміш закису азоту і кисню пропускають через розчин 60 %-ої нітратної кислоти і насичують парами нітратної кислоти і води. Одержаний потік, що містить закис азоту та пару нітратної кислоти, направляють у реактор, де його змішують з енергетичним потоком. Температура змішаного потоку складає 750°C. На виході з реактора у складі нітрозних газів нітратна кислота і закис азоту відсутні.

Матеріальний баланс. Прихід. Енергетичний потік на пальник:

$N_2$  - 130 л/годину - 16,25 % об.  
 повітря - 670 л/годину - 82,91 % об.  
 в т.ч. пара води - 6,3 л/годину - 0,84 % об.  
 Разом: 800 л/годину - 100 % об.  
 Після пальника (за розрахунком):  
 $N_2$  - 533,4 л/годину - 72,6 % об.  
 $O_2$  - 65,3 л/годину - 8,9 % об.  
 пара води - 136,3 л/годину - 18,5 % об.  
 Разом: 735 л/годину - 100 % об.

Потік, що містить закис азоту та пару нітратної кислоти:

$HNO_3$  - 175 л/годину - 22 % об.  
 вода - 220 л/годину - 27,6 % об.  
 $O_2$  - 84 л/годину - 10,6 % об.  
 $N_2O$  - 158,3 л/годину - 24,9 % об.  
 Разом: 636,7 л/годину - 100 % об.

Поступило в реактор:

$HNO_3$  - 175 л/годину - 12,75 % об. - 7,8 моль  
 $N_2O$  - 158,3 л/годину - 11,54 % об. - 7,07 моль  
 пара води - 356,3 л/годину - 25,96 % об.  
 $N_2$  - 533,4 л/годину - 38,87 % об.  
 $O_2$  - 149,3 л/годину - 10,88 % об.  
 Разом: 1372,3 л/годину - 100 % об.

Витрата. Одержано після реактора нітрозних газів:

$NO_2$  - 95,424 л/годину - 5,88 % об. - 4,265 моль  
 $NO$  - 263,424 л/годину - 16,24 % об. - 11,763 моль } 16,028 моль

пара води - 443,52 л/годину - 27,35 % об.  
 $N_2$  - 599,648 л/годину - 36,98 % об.  
 $O_2$  - 219,744 л/годину - 13,55 % об.  
 Разом: 1621,76 л/годину - 100 % об.

Утворилося з закису азоту оксидів азоту ( $NO+NO_2$ ) 16,028-7,8=8,228 моль. Теоретично по реакції (4) може утворитися  $NO$ :  $7,07 \cdot 2 = 14,14$  моль. Вихід ( $NO+NO_2$ ) склав:  $8,228/14,14 = 0,5819$  (58,19 %).

Приклад 2. Експеримент проводили при тих же витратах, що і в прикладі 1, тільки температуру після змішування енергетичного потоку і потоку, що містить закис азоту та пару нітратної кислоти, за рахунок електричного обігріву підтримують рів-

ною 700°C. Одержано із закису азоту оксидів азоту ( $NO+NO_2$ ) в кількості 8,201 моль, вихід по реакції (4) склав 58,0 %.

Приклад 3. Експеримент проводили в умовах прикладів 1 і 2, тільки температуру після змішування потоків підтримували на рівні 650°C. Кількість ( $NO+NO_2$ ), що утворилися з  $N_2O$ , склало 4,10 моль, вихід по реакції (4) склав 29,0 %.

Приклад 4. Експеримент проводили в умовах прикладів 1-3, тільки температура після змішування потоків складала 600°C. Кількість ( $NO+NO_2$ ), що утворилися з закису азоту, склало 2,12 моль, вихід по реакції (4) склав 15,0 %.

Приклад 5. Умови експерименту ті ж, що і в прикладах 1-4, тільки температуру після змішування потоків підтримували 550°C. Кількість ( $NO+NO_2$ ), що утворилися з витраченого закису азоту не виявлено, вихід по реакції (4) рівний 0.

Приклад 6. По прототипу. У реактор на згорання подавався водень 2,05  $nm^3$ /годину і суміш газів 2,87  $nm^3$ /годину складу:

$N_2O$  - 51 % моль  
 $NO$  - 0,02 % моль  
 $NO_2$  - 0,2 % моль  
 $CO_2$  - 5,52 % моль  
 $O_2$  - 5,57 % моль  
 $N_2$  - 37,7 % моль  
 100 % об.

Лінійна швидкість газової суміші в реакторі складала 10,4 м/с, час перебування суміші в реакторі 37,6 с. Температура в реакторі складала 1210°C, надмірний тиск 0,2 атм. Після реакції витрата газової суміші склала 3,46  $nm^3$ /годину складу:

$NO$  - 2,65 % моль  
 $NO_2$  - 8,28 % моль  
 $CO_2$  - 4,57 % моль  
 $O_2$  - 16,21 % моль  
 $N_2$  - 68,31 % моль  
 100 % об.

Теоретична кількість  $NO$  по реакції (4)  $51 \cdot 2 = 102$  моль. Практичний вихід щодо виходу по реакції (4) склав:

$(2,65 - 0,02) + (8,28 - 0,2) = 10,71$  моль або  $10,71/102 = 0,105$  (10,5 %).

Температура вище за 750°C невігідна, оскільки досягнутий вихід  $NO+NO_2$  (58,2 %) більше не підвищується. Температуру нижче за 600°C встановлювати недоцільно, оскільки вихід  $NO+NO_2$  знижується до рівня прототипу.

Здійснення запропонованого способу отримання оксидів азоту дозволяє збільшити вихід оксидів азоту ( $NO+NO_2$ ) більш ніж в 5 разів порівняно з виходом оксидів азоту ( $NO+NO_2$ ) за способом прототипу і досягає величини 58,2 % від теоретично можливого виходу.