



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **114042** (13) **C2**
(51) МПК

B01J 37/03 (2006.01)

B01J 37/08 (2006.01)

C01B 21/22 (2006.01)

B01J 23/10 (2006.01)

B01J 23/18 (2006.01)

B01J 23/38 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

<p>(21) Номер заявки: а 2016 00959</p> <p>(22) Дата подання заявки: 05.02.2016</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: 10.04.2017</p> <p>(41) Публікація відомостей про заявку: 26.09.2016, Бюл.№ 18</p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 10.04.2017, Бюл.№ 7</p>	<p>(72) Винахідник(и): Савенков Анатолій Сергійович (UA), Масалітіна Наталія Юріївна (UA)</p> <p>(73) Власник(и): НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ", вул. Фрунзе, 21, м. Харків-2, 61002 (UA)</p> <p>(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: RU 2214306 C1, 20.10.2003 RU 2185237 C1, 20.07.2002 RU 2215577 C1, 10.11.2003 US 4419274 A, 06.12.1983 US 4812300 A, 14.03.1989 WO 98/25698 A1, 18.06.1998 Slavinskaya E.M. Studies of the mechanism of ammonia oxidation into nitrous oxide over Mn-Bi-O/α-Al₂O₃ catalyst / E.M. Slavinskaya, S.A. Veniaminov, P. Notté [et al.] // J. Catal. - 2004. - V. 222, N. 1. - P. 129-142</p>
--	--

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ КАТАЛІЗАТОРА ОКИСНЕННЯ АМОНІАКУ В НІТРОГЕНУ (I) ОКСИД

(57) Реферат:

Винахід належить до галузі хімічної промисловості. Запропонований спосіб одержання каталізатора окиснення амоніаку в нітрогену (I) оксид включає змішування нітратів мангану, вісмуту з добавками нітратів купруму та церію, їх термообробкою, формовкою отриманої суміші, пропіканням, який відрізняється тим, що змішування нітратів мангану, вісмуту з добавками нітратів купруму та церію з додаванням розчину NH₄OH проводять в присутності розчинів лимонної кислоти та поліетиленгліколю, з подальшою термообробкою, змішуванням отриманої суміші з розчином алюміній оксинітрату, формуванням каталізатора, пров'ялюванням та пропіканням. Одержаний каталізатор дозволяє підвищити вихід N₂O до 92,5-93,5 % та знизити вихід побічного продукту NO 0,025-0,06 %.

UA 114042 C2

Винахід належить до галузі хімічної промисловості, до технологічних процесів одержання оксидного каталізатора окиснення амоніаку повітрям у виробництві нітрогену (I) оксиду, який знаходить застосування в хімічній промисловості як м'який окислювач для отримання різних кисневмісних вуглеводнів.

5 Відомий каталізатор окиснення амоніаку в нітроген (I) оксид, який містить (мас. %): MnO_2 5-35, Bi_2O_3 4,5-30, Al_2O_3 35-90,5 [1]. Каталізатор вказаного складу готують просоченням алюмінію оксиду розчином нітратів мангану та вісмуту. На завершальній стадії каталізатор сушать і пропікають за температури 375-550 °С. Проведення процесу за температури 350 °С та за концентрацій амоніаку - 9 об. %, кисню - 9 об. %, решта - гелій (He), дозволило отримати
10 наступні показники процесу: ступінь перетворення амоніаку $\alpha_{NH_3} = 99,2 \%$, селективність по N_2O $\alpha_{N_2O} = 87 \%$ і селективність по NO $\alpha_{NO} = 2,8 \%$, що є недоліком процесу.

За технічною суттю та ефектом, який досягається, найбільш близьким до описаного винаходу є каталізатор окиснення амоніаку до нітроген (I) оксиду, що містить манган-вісмутовий оксидний активний компонент, нанесений на носій (MgO або BaO), що містить Fe_2O_3 [2].
15 Каталізатор містить як активний компонент композицію перовськіту $Mn_{1-x}R_{1-x}O_3$, де R - рідкісноземельний елемент La, який вибраний із ряду: ітрій, лантан, церій, самарій [2]. Каталізатор отримують просоченням гранул носія MgO, що містить Fe_2O_3 азотнокислим розчином, отриманим розчиненням солі $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ і солі $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ в 5 %-му розчині HNO_3 . Вологі гранули сушать під інфрачервоною сушаркою до сухого сипкого стану, потім сушать в сушильній шафі за температури 120 °С протягом 4 год. Потім зразок пропікають в печі за $T=400-650$ °С протягом 6 годин.

На каталізаторі складу, мас. %: $MnBi_{0,20}La_{0,07}O_{2,4}$ - 25,0; Fe_2O_3 - 0,005; CaO - 2,0; MgO - 74,995 за температури 350 °С та реакційної суміші складу: 8 об. % NH_3 , 9 об. % O_2 , He - решта, отримано: селективність по нітрогену (I) оксиду $\alpha_{N_2O} = 87,8 \%$, селективність по нітрогену (II) оксиду $\alpha_{NO} = 0,2 \%$, ступінь перетворення амоніаку $X_{NH_3} = 99,9 \%$.
25

До недоліків цього каталізатора належить невисока селективність по нітрогену (I) оксиду $\alpha_{N_2O} = 87,8 \%$ і відповідно достатньо висока селективність по нітрогену (II) оксиду NO $\alpha_{NO} = 0,2 \%$.

В основу винаходу поставлена задача збільшення ступеня окиснення до нітрогену (I) оксиду α_{N_2O} та зменшення виходу NO. Задача вирішується тим, що запропонований каталізатор містить мангану (III) оксид (Mn_2O_3), вісмуту (III) оксид (Bi_2O_3), купруму (II) оксид CuO та церію (IV) оксид (CeO_2), та спосіб включає введення наступних технологічних стадій золь-гель методу, який включає наступні стадії: отримання водного розчину нітратів церію, мангану, вісмуту та міді, отримання розчинів стабілізаторів та структуроутворюючих компонентів золю - лимонної кислоти та поліетиленгліколю ПЕГ 20 000, одержання золю в водно-органічній системі змішуванням одержаних розчинів, уварювання водно-органічної системи, формування гелю та термообробку гелю за температур 70-500 °С по ступінчастому графіку з витримкою за сталих температур ≈ 70 °С, $\approx 90-95$ °С, $\approx 200-220$ °С, $\approx 280-300$ °С, $\approx 450-500$ °С до повного видалення нітрогену оксидів та слідів карбону. До отриманого порошку додають алюмінію оксинітрат ($Al(OH)_2NO_3 \cdot 1,5H_2O$), перемішують, формують, пров'яляють на повітрі, пропікають за температури 300 °С протягом 5-6 годин, потім за температури 500 °С протягом 2-3 годин.
30

Пропоновані і відомі зразки каталізаторів випробували в реакції окиснення амоніаку на установці проточного типу за атмосферного тиску, температури 340-350 °С, лінійної швидкості 2,5-5 м/с, вміст амоніаку в суміші 9 %. Результати випробування представлені в таблиці 1.
45

Запропонований винахід ілюструється наступними прикладами.
Приклад 1. Порошок каталітичної композиції на основі оксидів мангану, вісмуту, церію та міді отримували наступним чином.

Нітрати $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Bi(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ розчиняли у воді, змішували в заданих кількостях так, щоб співвідношення всіх компонентів у перерахунку на оксид було наступним Mn_2O_3 - 67,0 мас. %, Bi_2O_3 - 13,5 мас. %, CuO - 15,0 мас. %; CeO_2 - 2,5 мас. %. Для стабілізації зольів та як структуроутворюючі компоненти додавали водний розчин лимонної кислоти $H_3C_6H_5O_7$ (2,0÷2,5 моля на 1 г-атом суми катіонів металів мангану, вісмуту, церію, купруму) та поліетиленгліколь 20 000 $HO(CH_2CH_2O)_nH$ (у співвідношенні 1:4), при постійному перемішуванні на магнітній мішалці (400 об./хв.). До одержаних розчинів краплями добавляли розчин NH_4OH при постійному перемішуванні до рН $\approx 2 \div 4$ на магнітній мішалці (400 об./хв.) протягом 40 хв. за температури 70 °С, протягом 30 хв. за температури 88-90 °С. Потім реакційну суміш уварювали за температури 93-95 °С при постійному перемішуванні на магнітній
55

мішалці (600 об./хв.). Отриманий суміш нагрівали на магнітний мішалці, не доводячи до кипіння протягом 3-5 годин. Уварювання проводили до різкого зростання температури (внаслідок екзотермічного ефекту), що супроводжувалося загусанням суміші із утворенням гелю. При випаровуванні води він перетворювався у в'язкий гель, який запалювався та згорав. Отриманий в результаті горіння "пухнастий" порошок пропікали з метою видалення залишків органічних домішок, за температур $\approx 200-220$ °C, $\approx 280-300$ °C, $\approx 450-500$ °C до повного видалення нітрогену оксидів та слідів карбону. За температури 500 °C отриманий продукт витримували протягом 1 години. До отриманого порошку для покращення формування шихти додавали 100 мл 25 % розчину алюмінію оксинітрату $\text{Al}(\text{OH})_2\text{NO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$, перемішували, формували, пров'ялювали на повітрі, пропікали за температури 500 °C протягом 5 годин.

На отриманому каталізаторі складу Mn_2O_3 - 67,0 % мас., Bi_2O_3 - 13,5 % мас., CuO - 15,0 % мас.; CeO_2 - 2,5 % мас.; Al_2O_3 - 2 % отримано наступні показники процесу окиснення амоніаку $\alpha_{\text{N}_2\text{O}} = 93,5$ %; $\alpha_{\text{NO}} = 0,04$ %; $X_{\text{NH}_3} = 99,9$ %.

Приклад 2. Каталізатор готують по прикладу 1.

До отриманого порошку додають 200 мл 25 % розчину алюмінію оксинітрату $\text{Al}(\text{OH})_2\text{NO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ для покращення формування шихти. На отриманому каталізаторі складу Mn_2O_3 - 67,0 мас. %, Bi_2O_3 - 13,5 мас. %, CuO - 13,0 мас. %; CeO_2 - 2,5 мас. %; Al_2O_3 - 4 % отримано наступні показники $\alpha_{\text{N}_2\text{O}} = 92,8$ %; $\alpha_{\text{NO}} = 0,065$ %; $X_{\text{NH}_3} = 99,9$ %.

Приклад 3. Каталізатор готують по прикладу 1.

До отриманого порошку додають 150 мл 25 % розчину алюмінію оксинітрату $\text{Al}(\text{OH})_2\text{NO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ для покращення формування шихти. На отриманому каталізаторі складу Mn_2O_3 - 67,0 мас. %, Bi_2O_3 - 13,5 мас. %, CuO - 14,0 мас. %; CeO_2 - 2,5 мас. %; Al_2O_3 - 3 % отримано наступні показники $\alpha_{\text{N}_2\text{O}} = 93,3$ %; $\alpha_{\text{NO}} = 0,042$ %; $X_{\text{NH}_3} = 99,9$ %.

Приклад 4. Каталізатор готують по прикладу 1.

До отриманого порошку додають 50 мл 25 % розчину алюмінію оксинітрату $\text{Al}(\text{OH})_2\text{NO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ для покращення формування шихти. На отриманому каталізаторі складу Mn_2O_3 - 67,0 мас. %, Bi_2O_3 - 13,5 мас. %, CuO - 16,0 мас. %; CeO_2 - 2,5 мас. %; Al_2O_3 - 1 % отримано наступні показники $\alpha_{\text{N}_2\text{O}} = 93,3$ %; $\alpha_{\text{NO}} = 0,035$ %; $X_{\text{NH}_3} = 99,9$ %.

Приклад 5. Каталізатор готують по прикладу 1. Для стабілізації золю використовували водний розчин лимонної кислоти із розрахунку 5 моль на 1 г-атом суми катіонів металів мангану, вісмуту, церію, купруму. На отриманому каталізаторі складу Mn_2O_3 - 67,0 мас. %, Bi_2O_3 - 13,5 мас. %, CuO - 15,0 мас. %; CeO_2 - 2,5 мас. %; Al_2O_3 - 2 % отримано наступні показники $\alpha_{\text{N}_2\text{O}} = 92,5$ %; $\alpha_{\text{NO}} = 0,043$ %; $X_{\text{NH}_3} = 99,9$ %.

Приклад 6. Каталізатор готують по прикладу 1. Для стабілізації золю використовували водний розчин лимонної кислоти із розрахунку 2,5 моля на 1 г-атом суми катіонів металів мангану, вісмуту, церію, купруму. На отриманому каталізаторі складу Mn_2O_3 - 67,0 мас. %, Bi_2O_3 - 13,5 мас. %, CuO - 15,0 мас. %; CeO_2 - 2,5 мас. %; Al_2O_3 - 2 % отримано наступні показники $\alpha_{\text{N}_2\text{O}} = 93,5$ %; $\alpha_{\text{NO}} = 0,056$ %; $X_{\text{NH}_3} = 99,9$ %.

Приклад 7. Каталізатор готують по прикладу 1. Для стабілізації золю використовували водний розчин лимонної кислоти із розрахунку 1 моль на 1 г-атом суми катіонів металів мангану, вісмуту, церію, купруму. На отриманому каталізаторі складу Mn_2O_3 - 67,0 мас. %, Bi_2O_3 - 13,5 мас. %, CuO - 15,0 мас. %; CeO_2 - 2,5 мас. %; Al_2O_3 - 2 % отримано наступні показники $\alpha_{\text{N}_2\text{O}} = 92,9$ %; $\alpha_{\text{NO}} = 0,035$ %; $X_{\text{NH}_3} = 99,9$ %.

Приклад 8. Каталізатор готують по прикладу 1. Для стабілізації золю використовували водний розчин лимонної кислоти із розрахунку 1 моль на 1 г-атом суми катіонів металів мангану, вісмуту, церію, купруму. На отриманому каталізаторі складу Mn_2O_3 - 67,0 мас. %, Bi_2O_3 - 13,5 мас. %, CuO - 15,0 мас. %; CeO_2 - 2,5 мас. %; Al_2O_3 - 2 % отримано наступні показники $\alpha_{\text{N}_2\text{O}} = 92,9$ %; $\alpha_{\text{NO}} = 0,065$ %; $X_{\text{NH}_3} = 99,9$ %.

Приклад 9. Каталізатор готують по прикладу 1. Каталізатор пров'ялюють на повітрі, пропікають за температури 300 °C протягом 2 годин. На отриманому каталізаторі складу Mn_2O_3 - 67,0 мас. %, Bi_2O_3 - 13,5 мас. %, CuO - 15,0 мас. %; CeO_2 - 2,5 мас. %; Al_2O_3 - 2 % отримано наступні показники $\alpha_{\text{N}_2\text{O}} = 93,5$ %; $\alpha_{\text{NO}} = 0,025$ %; $X_{\text{NH}_3} = 99,9$ %.

Приклад 10. Каталізатор готують по прикладу 1. Каталізатор пров'ялюють на повітрі, пропікають за температури 300 °C протягом 5 годин. На отриманому каталізаторі складу Mn_2O_3 -

67,0 мас. %, Bi_2O_3 - 13,5 мас. %, CuO - 15,0 мас. %; CeO_2 - 2,5 мас. %; Al_2O_3 - 2 % отримано наступні показники $\alpha_{\text{N}_2\text{O}} = 92,7$ %; $\alpha_{\text{NO}} = 0,06$ %; $X_{\text{NH}_3} = 99,9$ %.

Приклад 11. Каталізатор готують по прикладу 1.

5 Поліетиленгліколь (ПЕГ) додавали у співвідношенні 1:1. На отриманому каталізаторі складу Mn_2O_3 - 67,0 мас. %, Bi_2O_3 - 13,5 мас. %, CuO - 15,0 мас. %; CeO_2 - 2,5 мас. %; Al_2O_3 - 2 % отримано наступні показники $\alpha_{\text{N}_2\text{O}} = 92,8$ %; $\alpha_{\text{NO}} = 0,05$ %; $X_{\text{NH}_3} = 99,9$ %.

Приклад 12. Каталізатор готують по прикладу 1. Поліетиленгліколь (ПЕГ) додавали у співвідношенні 1:10. На отриманому каталізаторі складу Mn_2O_3 - 67,0 мас. %, Bi_2O_3 - 13,5 мас. %, CuO - 15,0 мас. %; CeO_2 - 2,5 мас. %; Al_2O_3 - 2 % отримано наступні показники $\alpha_{\text{N}_2\text{O}} = 92,6$ %;

10 $\alpha_{\text{NO}} = 0,06$ %; $X_{\text{NH}_3} = 99,9$ %.

В таблиці надано порівняльну характеристику каталітичних властивостей отриманих каталізаторів.

Таблиця

Порівняльна характеристика каталітичних властивостей отриманих каталізаторів

№	Найменування	Селективність по N_2O , $\alpha_{\text{N}_2\text{O}}$, %	Селективність по NO , α_{NO} , %	Ступінь перетворення NH_3 X_{NH_3} , %
1	Найближчий аналог	87,8	0,2	99,2
2	Приклад 1	93,5	0,04	99,9
3	Приклад 2	92,8	0,065	99,9
4	Приклад 3	93,3	0,042	99,9
5	Приклад 4	93,3	0,035	99,9
6	Приклад 5	92,5	0,043	99,9
7	Приклад 6	93,5	0,056	99,9
8	Приклад 7	92,9	0,035	99,9
9	Приклад 8	92,9	0,065	99,9
10	Приклад 9	93,5	0,025	99,9
11	Приклад 10	92,7	0,06	99,9
12	Приклад 11	92,8	0,05	99,9
13	Приклад 12	92,6	0,06	99,9

15 Аналіз даних таблиці показує, що використання каталізатора дозволяє підвищити ступінь перетворення амоніаку до N_2O в кінцевий продукт порівняно з найближчим аналогом 87,8 % до 92,5-93,5 % та знизити вихід побічного продукту NO порівняно з прототипом з 0,2 % до 0,025-0,06 % за рахунок додавання до марганець-вісмутового оксидного каталізатора купруму (II) оксиду та церію (IV) оксиду.

20 Джерела інформації:

1. Патент. RU № 2102135, B01J 23/18 Каталізатор для получения закиси азота / Мокринский В.В.; Славинская Е.М.; Носков А.С.; Золотарский И.А.; заявитель и собственник патента Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской Академии наук - заявл. 10.12.1996, опубл. 20.01.1998.

25 2. Патент RU № 2214306, МПК⁷ B01J 23/84. Каталізатор получения закиси азота и способ / Мокринский В.В., Носков А.С.; заявитель и собственник патента Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской Академии наук - заявл. 27.06.2002, опубл. 27.09.2003.

30

ФОРМУЛА ВІНАХОДУ

1. Спосіб одержання каталізатора окиснення амоніаку в оксид нітрогену (I), що включає змішування нітратів мангану, вісмуту з добавками, їх термообробку, формовку отриманої суміші, пропікання, який відрізняється тим, що змішування нітратів мангану, вісмуту з добавками нітратів купруму та церію з додаванням розчину NH_4OH проводять в присутності розчинів лимонної кислоти та поліетиленгліколю для утворення золю, з подальшою його термообробкою, змішуванням отриманого порошку з розчином оксинітрату алюмінію, формуванням каталізатора, пров'ялюванням та пропіканням.

35

2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що співвідношення оксидів в одержаному каталізаторі наступне, мас. %:

мангану (III) оксид (Mn_2O_3)	57,0-67,5
вісмуту (III) оксид (Bi_2O_3)	15,0-20,0
купруму (II) оксид (CuO)	10,0-20,0
церію оксид (IV) (CeO_2)	2,5-3,0
алюмінію (III) оксид (Al_2O_3)	2,0-2,5.

3. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що термообробку проводять при температурах 70-500 °С по ступінчастому графіку з витримкою при сталих температурах ≈ 70 °С, $\approx 90-95$ °С, $\approx 200-220$ °С, $\approx 280-300$ °С, $\approx 450-500$ °С.

5

4. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що лимонну кислоту використовують як стабілізатори золю в кількості 2,0-2,5 моля на 1 г-атом суми катіонів металів мангану, вісмуту, церію, купруму та поліетиленгліколь у співвідношенні 1:4.

5. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що оксид алюмінію (III) (Al_2O_3) вводять у вигляді оксинітрату алюмінію ($Al(OH)_2NO_3 \cdot 1,5H_2O$) для придання необхідних реологічних властивостей.

10

Комп'ютерна верстка Т. Вахричева

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601