



УКРАЇНА

(19) UA (11) 78417 (13) C2

(51) МПК (2006)

C01B 21/30 (2007.01)

B01J 21/06 (2007.01)

B01J 23/84 (2007.01)

B01J 23/76

B01J 23/75

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) КАТАЛІЗАТОР ОКИСНЕННЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО АЗОТУ ПАРАМИ АЗОТНОЇ КИСЛОТИ

1

2

(21) а200506810

(22) 11.07.2005

(24) 15.03.2007

(46) 15.03.2007, Бюл. № 3, 2007 р.

(72) Близнюк Ольга Миколаївна, Савенков Анатолій Сергійович, Ратушна Лідія Миколаївна

(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"

(56) US 4271137, 02.06.1981

Матыщак В.А., Караваев М.М. Механизм гетерогенно-каталитического окисления азота парами азотной кислоты // Химическая промышленность. - 1998. - №10. - С. 18-23

RU 2174946 C1, 20.10.2001

RU 2127224 C1, 10.03.1999

GB 2047220 A, 26.11.1980

(57) 1. Катализатор окиснения молекулярного азота парами азотной кислоты, что содержит оксид кобаль-

ту, який відрізняється тим, що він додатково містить як основу кислотостійкий і структуроутворюючий оксид цирконію, а також оксиди марганцю, кальцію і кремнію при наступному співвідношенні компонентів, мас. %:

оксид цирконію ZrO_2	50-60
оксид кобальту Co_3O_4	4-6
оксид кальцію CaO	8-12
оксид марганцю Mn_2O_3	8-12
оксид кремнію SiO_2	16-24.

2. Катализатор за п. 1, який відрізняється тим, що для поліпшення процесу формування катализатора в суміш компонентів додають зв'язувальну добавку - оксинітрат алюмінію, в кількості 1,5 мас.%, конденсат сокової пари, при необхідності азотну кислоту концентрацією 5-8 мас.% у кількості 1,0 мас.% або графіт у кількості 0,5 мас.%.

Винахід відноситься до хімічної технології, а саме до катализаторів окиснення молекулярного азоту для одержання кисневих з'єднань азоту і може бути використане в технології азотної кислоти, мінеральних добрив і інших азотних з'єднань.

Відомий катализатор для окиснення молекулярного азоту парами азотної кислоти, що включає оксиди кобальту, нікелю, заліза або їхніх сумішей [1]. Недоліком даного катализатора є невисока термостійкість і кислотостійкості в області температур 770-870К.

Найбільш близьким до пропонованого патенту по технологічній сутності й ефектові, що досягається, є катализатор в способі виробництва азотної кислоти, описаний в патенті [4], що складається зі сплаву платини з металами платинової групи або катализатор на основі оксидів заліза, кобальту, хрому, алюмінію з промотуючими добавками тугоплавких металів [2-3].

Недоліком зазначеного катализатора є те, що катализатори на основі платини і її сплави з металами платинової групи мають низьку селективність, дефіцитні і дорогі, а оксидні катализатори на основі оксидів заліза, хрому, алюмінію в умовах окиснення молекулярного азоту азотною кислотою або її сумішшю з оксидом азоту (IV) частково розчиняються з утворенням азотнокислих солей, що приводить до руйнування катализатора і зниження його селективності.

Задачею пропонованого винаходу є розробка кислотостійкого катализатора зі стабільної селективністю в реакції окиснення молекулярного азоту парами азотної кислоти або сумішшю азотної кислоти й оксидів азоту ($HNO_3 + N_2O_4$). Поставлена задача досягається тим, що для розробки термостійкого, кислотостійкого катализатора зі стабільною селективністю в реакції окиснення молекулярного азоту парами азотної кислоти або сумішшю (HNO_3, N_2O_4) використані оксиди цирконію, коба-

(13) C2

(11) 78417

(19) UA

льту, кальцію, марганцю і кремнію. Каталізатор містить оксиди при наступному співвідношенні компонентів:

оксид цирконію ZrO_2	50÷60% мас.;
оксид кобальту Co_3O_4	6% мас.;
оксид кальцію CaO	8÷12 % мас.;
оксид марганцю Mn_2O_3	8÷12% мас.;
оксид кремнію SiO_2	16÷24 % мас.

Крім того для поліпшення процесу формування й каталізаторну шихту додають зв'язувальну добавку - оксинітрат алюмінію в кількості 1,5%, конденсат сокової пари, по необхідності азотну кислоту концентрацією 5-8% мас. у кількості 1,0% мас. або графіт у кількості 0,5% мас.

Відмітними ознаками винаходу є застосування термостійкого ($T_{пл.}=2973K$), нерозчинного в азотній кислоті оксиду цирконію, як основи, з додаванням оксидів кобальту, марганцю, кальцію і кремнію і співвідношення компонентів. Застосування цих оксидів і їх співвідношення дозволяє одержувати кислотостійкий, термостійкий каталізатор на основі твердих розчинів із кристалічними ґратами типу граната з високою селективністю в реакції окиснення молекулярного азоту парами азотної кислоти або сумішшю ($HNO_3+N_2O_4$). На Фіг.1 приведена схема установки для окислення молекулярного азоту парами азотної кислоти, яка включає балон з азотом або повітрям (1), ємність для насичування газу парами кисневих соединень азоту (2), теплообмінник для нагрівання N_2+HNO_3 (3), реометр (4), контактний апарат (5), поглинач (6), А-аналіз нітрозного газу до і після контактного апарата.

Технологія приготування каталізатора включає змішування розрахованої кількості азотнокислого кобальту $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, азотнокислого цирконіла $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, азотнокислого марганцю $Mn_2O_3 \cdot 6H_2O$ відповідно в перерахуванні на Co_3O_4 , ZrO_2 , Mn_2O_3 . Нагрівання суміші до 393K (1 година) і до 523K проводиться протягом 2-х годин. Потім у розтертий порошок додають оксиди кальцію, оксиди кремнію. Отриману шихту подрібнюють у валковому млині до тоніни помелу, рівної 100мк, додають необхідну кількість пластифікатора, азотвмісну поверхнево-активну речовину, а перед формуванням сухої маси - азотну кислоту концентрації 8% мас. або графіт у кількості 0,5%. Формування шихти каталізатора у вигляді прутків діаметром 5-7мм здійснюється на шнекпресі. Каталізатор пров'ялюється на повітрі протягом 3-4-х годин, прожарюється в камері прожарювання при температурі 620-650K протягом 6-ти годин і при температурі 923K протягом 3-х годин. Швидкість підйому температури не повинна перевищувати 30-40K/хв.

Каталізатор, виготовлений за такою технологією, був випробуваний на селективність у реакції окиснення молекулярного азоту парами азотної кислоти на дослідній установці, приведений на малюнку. Результати іспитів наведені в таблиці 1.

Результати іспитів каталізатора в процесі окиснення молекулярного азоту парами азотної кислоти (концентрація HNO_3 - 96%, температура в насичувачі 293K, об'ємна швидкість $30000ч^{-1}$, температура в зоні каталізатора 773 K)

Таблиця 1

№ ката-ліза-тора	Вміст у газі на повітрі, % об.				Зміст у газі на виході, % об.			Приріст, % відн.
	N_2	HNO_3+NO_2	NO	ΣNO_x	NO_2	NO	ΣNO_x	
1	2,7	5,9	0,3	6,2	6,54	0,66	7,2	16,1
2	3,4	5,7	0,6	6,3	6,50	1,1	7,6	19,3
3	3,6	31	0,3	3,4	3,45	1,15	4,6	35,3
4	20,7	0,63	-	0,63	0,31	0,92	1,23	86,8
5	20,6	0,75	-	0,75	0,57	0,54	1,11	48,0
6	20,6	2,20	-	2,20	-	-	2,5	136
7	2,6	5,8	0,2	6,0	6,44	0,56	7,1	152

Пропонований винахід ілюструється наступними прикладами.

Приклад 1. Приготування складу.

Для приготування 100кг каталізатора беруть 102кг (50%) азотнокислого цирконіла $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$; 21,72кг (6%) азотнокислого кобальту $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$; 33,3кг (9%) азотнокислого марганцю $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Осадження суміші азотнокислих солей проводиться розчином Mn_4OH при постійному рН=9. Нагривають суміш до 393K (1 година) і до 623K протягом 2-х годин. У здрібнений порошок додають 11кг (11%) оксиду кальцію і 24кг (24%) оксиду кремнію. Отриману шихту подрібнюють у валковому млині до тоніни помелу, рівної 100мк.

При формуванні шихти у вигляді прутків діаметром 5-7мм додають зв'язувальну добавку -

оксинітрит алюмінію, конденсат сокової пари, по необхідності, азотну кислоту концентрації 5-8% мас. у кількості 1,0% мас. або графіт у кількості 0,5% мас. Каталізатор пров'ялюється на повітрі протягом 3-4-х годин, потім прожарюється в камері при температурі 923K протягом 3-х годин.

Приклад 2.

Для приготування 100кг каталізатора беруть 108,12кг (53%) азотнокислого цирконіла $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$; 18,1кг (5%) азотнокислого кобальту $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$; 33,3кг (9%) азотнокислого марганцю $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Отриману шихту подрібнюють у валковому млині до тоніни помелу, рівної 100мк.

У здрібнений порошок додають 10кг (10%) оксиду кальцію і 23кг (23%) оксиду кремнію.

Приклад 3.

Для приготування 100кг каталізатора беруть 112,2кг (55%) азотнокислого цирконіла $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$; 21,72кг (6%) азотнокислого кобальту $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$; 37,0кг (10%) азотнокислого марганцю $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Отриману шихту подрібнюють у валковому млині до тоніни помелу, рівної 100мк.

У здрібнений порошок додають 12кг (12%) оксиду кальцію і 17кг (17%) оксиду кремнію.

Приклад 4.

Для приготування 100кг каталізатора беруть 116,28кг (57%) азотнокислого цирконіла $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$; 14,48кг (4%) азотнокислого кобальту $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$; 40,7 кг (11%) азотнокислого марганцю $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Отриману шихту подрібнюють у валковому млині до тоніни помелу, рівної 100мк.

У здрібнений порошок додають 8кг (8%) оксиду кальцію і 20кг (20%) оксиду кремнію.

Приклад 5.

Для приготування 100кг каталізатора беруть 122,4кг (60%) азотнокислого цирконіла $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$; 18,1кг (5%) азотнокислого кобальту $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$; 40,7кг (11%) азотнокислого марганцю $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Отриману шихту подрібнюють у валковому млині до тоніни помелу, рівної 100мк.

У здрібнений порошок додають 8 кг (8%) оксиду кальцію і 16 кг (16%) оксиду кремнію.

Приклад 6.

Для приготування 100кг каталізатора беруть 81,6кг (40%) азотнокислого цирконіла

$ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$; 36,2кг (10%) азотнокислого кобальту $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$; 44,4кг (12%) азотнокислого марганцю $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Отриману шихту подрібнюють у валковому млині до тоніни помелу, рівної 100мк.

У здрібнений порошок додають 8кг (8%) оксиду кальцію і 30кг (30%) оксиду кремнію.

Приклад 7.

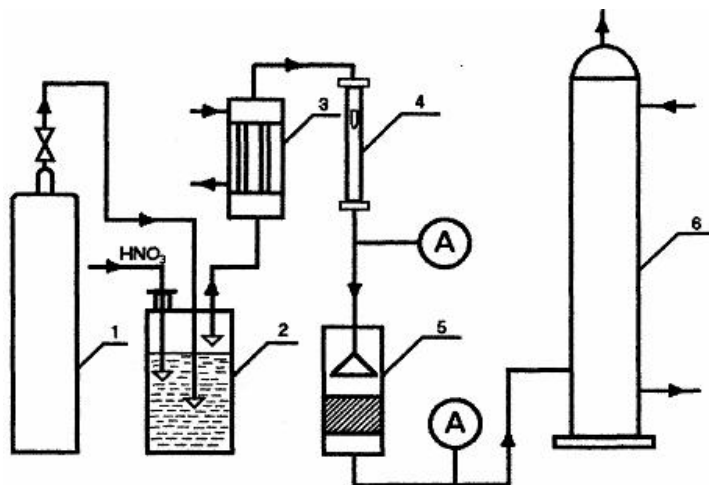
Для приготування 100кг каталізатора беруть 142,8кг (70%) азотнокислого цирконіла $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$; 28,96кг (8%) азотнокислого кобальту $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$; 18,5кг (5%) азотнокислого марганцю $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Отриману шихту подрібнюють у валковому млині до тоніни помелу, рівної 100мк.

У здрібнений порошок додають 7кг (7%) оксиду кальцію і 10кг (10%) оксиду кремнію.

У прикладах 2-7 умови приготування каталізатора аналогічні прикладу 1.

Джерела інформації

1. Патент США №4271137 от 02.06.1981г.
2. В.Ф. Черный, О.Н. Ближнюк, М.М. Караваев. Активация молекулярного азота жидкостями. Химия и химическая технология, 1997, т.4, вып.6, Иванове, с.50-53.
3. В.А. Матышак, М.М. Караваев. Механизм гетерогенно-каталитического окисления азота парами азотной кислоты. Химическая промышленность, 1998, №10, с 18-22.
4. Патент РФ №2174946 от 20.10.2001г.



Фиг. 1