



УКРАЇНА

(19) UA (11) 50996 (13) A

(51) 6 B01J37/04, B01J23/74

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІДВидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ КАТАЛІЗАТОРА ДЛЯ ДРУГОГО СТУПЕНЯ ОКИСНЕННЯ АМІАКУ

1

2

(21) 2001117708

(22) 12 11 2001

(24) 15 11 2002

(46) 15 11 2002, Бюл. №11, 2002 р.

(72) Савенков Анатолій Сергійович, Ратушна Лідія
Миколаївна, Рищенко Ігор Михайлович, Противень
Ірина Миколаївна, Цапко Дмитро Юрійович(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
"ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"(57) Спосіб отримання каталізатора для другого
ступеня окиснення аміаку шляхом змішування ок-

сидів заліза (III) та алюмінію, формування та
ступінчастого прожарювання, який відрізняється
тим, що оксиди заліза (III) та алюмінію отримують
сумісним осадженням карбонатів з сульфатних
розчинів з наступним прожарюванням, вводять
зміцнювальну добавку оксидів ванадію та
здійснюють випал сформованого каталізатора в
аміачно-азотному середовищі при температурі
850-950°C протягом 3 годин

Винахід відноситься до хімічної промисловості,
зокрема, до каталізаторів для другого ступеня
окиснення аміаку у виробництві азотної кислоти,
аміачної селітри

Відомий спосіб отримання таблетованого ка-
талізатора для окиснення аміаку шляхом змішу-
вання нитратів заліза (III) і хрому (III) з добавками
нитратів марганцю, цинку, калію або кальцію та
наступного прожарювання при температурі
560÷650°C (див. авт. св. СССР № 235761, 1969,
МПК В 01J 23/86)

Даний каталізатор в процесі роботи під тиском
при температурі 840÷850°C швидко витирається
та дає усадку, що призводить до частих зупинок
реактору. Втрати каталізатора складають 4-5г/т,
усадка – 30-40мм після 3 місяців роботи. Крім того,
використання нитратів у процесі отримання каталі-
затора призводить до утворення великої кількості
оксидів азоту, які викидаються в атмосферу.

Відомий також спосіб отримання каталізатора
для конверсії оксиду вуглецю шляхом сумісного
осадження гідроксидів заліза та алюмінію з нитрат-
них розчинів аміаком при рН 9 з наступним сушін-
ням і прожарюванням при температурі 400÷1000°C
(див. Рубинштейн А. М., Фазовый состав и магнит-
ные свойства совместно осажденных ферроалю-
могелей, Изв. АН СССР, 1960, 2, с. 163-172).

Каталізатор, отриманий даним способом, при
застосуванні в реакції окиснення аміаку показав
високу стиранисть (14-16%) та велику усадку (10-12
мм), при цьому його активність при температурі

850÷870°C та тиску 6,5ат складала лише 89,0-90,5%

Відомий спосіб отримання каталізатора для
другого ступеня окиснення аміаку шляхом змішу-
вання оксиду заліза (III) та сполуки алюмінію з ок-
сидами кальцію та хрому з наступним подрібнен-
ням, формуванням і прожарюванням
каталізаторної маси при підвищеній температурі
875÷900°C (див. авт. св. СССР № 641985, 1976,
МПК В 01J 37/04).

Недоліками цього способу є отримання каталі-
затора з підвищеними усадкою та стиранистю.

Найбільш близьким до запропонованого за
технічною суттю та результатом, який досягається,
є спосіб отримання каталізатора для другого сту-
пеня окиснення аміаку на основі оксидів заліза (III)
та алюмінію, що містять компоненти у наступному
співвідношенні (мас. %)

оксид заліза (III)	-96,0÷98,0
оксид алюмінію	-2,0÷4,0

(див. авт. св. СССР № 1261153, 1986, МПК
В 01J 23/74, С 01В 21/26)

Спосіб приготування каталізатора складається
з стадій змішування оксиду заліза (III) з гідрокси-
дом алюмінію протягом 1 години, розмелу у куль-
овому млині до розміру частинок 60мкм, додаван-
ня конденсату сокової пари, формування суміші в
гранули діаметром 5мм методом екструзії, пров'я-
лювання при кімнатній температурі, сушіння при
температурі 60°C протягом 6 годин до видалення
конденсату сокової пари, прожарювання каталіза-
тора при температурі 350÷380°C протягом 6-7 го-

(13) A

(11) 50996

(19) UA

дин та випалу каталізатора при температурі 900-1000°C протягом 2 годин

Однак, каталізатор, отриманий цим способом, має невисоку механічну міцність (40-55 кг/см²), внаслідок цього в умовах промислової експлуатації каталізатор втрачає свої механічні властивості, що приводить до втрат каталізатора на рівні 0,7-0,85 г/т HNO₃. При цьому каталізатор витримує 26-28 термоциклів (нагрівання - охолодження), селективність складає 94,8-95,8%

В основу винаходу поставлено задачу розробки метода отримання каталізатора для другого ступеня окиснення аміаку шляхом зміни якісного і кількісного складу та умов формування активної структури з метою забезпечення підвищення селективності, термостабільності та міцності

Задача, яка була поставлена, вирішується таким чином, що компоненти відомого залізоалюмінієвого каталізатора для окиснення аміаку до оксиду азоту (II) отримують сумісним осадженням карбонатів з сульфатних розчинів з наступним прожарюванням, вводять зміцнювальну добавку оксидів ванадію та здійснюють випал сформованого каталізатора в аміачно-азотному середовищі при температурі 850-950°C протягом 3 годин

Новий метод отримання каталізатора забезпечує в порівнянні з відомим методом підвищення селективності, термостабільності та міцності

Винахід ілюструється прикладами, які наведені нижче

Приклад 1

Для отримання 1т готового каталізатора складу (мас %)

оксид алюмінію (III)	-2,0
оксид ванадію (V)	-0,5
оксид заліза (III)	-97,5

готують розчин, що містить 3388,1 кг промислового гептагідрату сульфату заліза (II) FeSO₄•7H₂O та 131,4 кг октадекагідрату сульфату алюмінію Al₂(SO₄)₃•18H₂O. Проводять осадження при температурі 50°C розчином карбонату амонію, що містить 1226,5 кг (NH₄)₂CO₃. Отримані карбонати заліза та алюмінію промивають методом декантації, відфільтровують, сушать і прожарюють при температурі 600°C. Готують розчин 5 кг оксиду ванадію (V) в щавлевій кислоті. Для змішування компонентів і для пептизації вводять 5-7%-ний розчин азотної кислоти для отримання пасти з вологістю 18-20%. Каталізаторна маса формується методом екструзії, пров'ялюється при кімнатній температурі, сушиться при 80-100°C, випалюється в аміачно-азотному середовищі при 850°C протягом 3 годин, роздрібнюється та затарюється

Цей каталізатор проявляє селективність по оксиду азоту (II), що дорівнює 95,6%, витримує 30 циклів нагрівання - охолодження, міцність свіжого каталізатора 65 кг/см², після 30 циклів - 60 кг/см², відатковий коефіцієнт втрат дорівнює 0,4 г/т кислоти

Приклад 2

Для отримання 1т готового каталізатора складу (мас %)

оксид алюмінію (III)	-3,0
оксид ванадію (V)	-0,5
оксид заліза (III)	-96,5
готують розчин, що містить	3354,3 кг

FeSO₄•7H₂O та 195,8 кг Al₂(SO₄)₃•18H₂O. Осадження проводять розчином, що містить 1215,5 кг (NH₄)₂CO₃. Наступні стадії приготування каталізатора аналогічні прикладу 1

Селективність каталізатора по оксиду азоту (II) дорівнює 96,0%, каталізатор витримує 34 цикли нагрівання - охолодження, міцність свіжого каталізатора 67 кг/см², після 34 циклів - 60 кг/см², відатковий коефіцієнт втрат дорівнює 0,5 г/т кислоти

Приклад 3

Для отримання 1т готового каталізатора складу (мас %)

оксид алюмінію (III)	-4,0
оксид ванадію (V)	-0,5
оксид заліза (III)	-95,5

готують розчин, що містить 3318,6 кг FeSO₄•7H₂O та 261,2 кг Al₂(SO₄)₃•18H₂O. Осадження проводять розчином, що містить 1258,6 кг (NH₄)₂CO₃. Наступні стадії приготування каталізатора аналогічні прикладу 1

Селективність каталізатора по оксиду азоту (II) дорівнює 96,3%, каталізатор витримує 36 циклів нагрівання - охолодження, міцність свіжого каталізатора 70 кг/см², після 36 циклів - 65 кг/см², відатковий коефіцієнт втрат дорівнює 0,5 г/т кислоти

Приклад 4

Для отримання 1 т готового каталізатора складу (мас %)

оксид алюмінію (III)	-2,0
оксид ванадію (V)	-1,0
оксид заліза (III)	-97,0

готують розчин, що містить 3370,8 кг FeSO₄•7H₂O та 130,7 кг Al₂(SO₄)₃•18H₂O. Осадження проводять розчином, що містить 1220,5 кг (NH₄)₂CO₃. Готують розчин 10 кг оксиду ванадію (V) в щавлевій кислоті. Наступні стадії приготування каталізатора аналогічні прикладу 1

Селективність каталізатора по оксиду азоту (II) дорівнює 96,8%, каталізатор витримує 36 циклів нагрівання - охолодження, міцність свіжого каталізатора 70 кг/см², після 36 циклів - 65 кг/см², відатковий коефіцієнт втрат дорівнює 0,3 г/т кислоти

Приклад 5

Для отримання 1т готового каталізатора складу (мас %)

оксид алюмінію (III)	-2,0
оксид ванадію (V)	-1,5
оксид заліза (III)	-96,5

готують розчин, що містить 3353,4 кг FeSO₄•7H₂O та 131,0 кг Al₂(SO₄)₃•18H₂O. Осадження проводять розчином, що містить 1214,5 кг (NH₄)₂CO₃. Готують розчин 15 кг оксиду ванадію (V) в щавлевій кислоті. Наступні стадії приготування каталізатора аналогічні прикладу 1

Селективність каталізатора по оксиду азоту (II) дорівнює 95,6%, каталізатор витримує 26 циклів нагрівання - охолодження, міцність свіжого каталізатора 50 кг/см², після 26 циклів - 45 кг/см², відатковий коефіцієнт втрат дорівнює 0,6 г/т кислоти

Приклад 6

Спосіб приготування каталізатора аналогічний прикладу 4, випал проводиться при температурі 950°C

Селективність каталізатора по оксиду азоту (II) дорівнює 96,8%, каталізатор витримує 38 циклів

нагрівання – охолодження, міцність свіжого каталізатора 75 кг/см^2 , після 38 циклів – 70 кг/см^2 , видатковий коефіцієнт втрат дорівнює $0,3 \text{ г/т}$ кислоти

Приклад 7

Спосіб приготування каталізатора аналогічний прикладу 4, випал проводиться при температурі 1000°C

Селективність каталізатора по оксиду азоту (II) дорівнює $95,8\%$, каталізатор витримує 35 циклів нагрівання – охолодження, міцність свіжого каталізатора 45 кг/см^2 , після 35 циклів – 40 кг/см^2 , видат-

ковий коефіцієнт втрат дорівнює $0,4 \text{ г/т}$ кислоти

З викладених даних слідує, що запропонований каталізатор (приклади 1-4, 6) витримує 30-38 циклів нагрівання – охолодження, характеризується високою міцністю та низькими втратами при збереженні високої селективності. Вихід за верхні межі за вмістом оксиду ванадію (V) (приклад 5) та за температурою випалу (приклад 7) приводить до зниження селективності, міцності, термостабільності

Таблиця

Порівняльна характеристика каталізаторів

Показник	Каталізатор	
	відомий	запропонований
Склад, мас. %		
Fe_2O_3	96-98	95,5-98
Al_2O_3	2-4	2-4
V_2O_5	-	0,5-1
Температура випалу, $^\circ\text{C}$	900-1000	850-950
Термостабільність – кількість витриманих циклів нагрівання – охолодження, од	28-26	30-38
Видатковий коефіцієнт втрат, г/т HNO_3	0,7-0,85	0,3-0,5
Селективність, %, при температурі 860°C , тиску $0,65 \text{ МПа}$	94,8-95,8	95,6-96,8
Міцність, кг/см^2		
свіжого	55-40	60-75
після циклів нагрівання – охолодження	50-35	55-65

З таблиці видно, що запропонований каталізатор витримує більшу кількість циклів нагрівання – охолодження, характеризується підвищеною міцністю, низькими втратами на 1 т кислоти, більш високою селективністю

Використання запропонованого способу отримання каталізатора для другого ступеня окиснення

аміаку забезпечує в порівнянні з існуючим наступні переваги: можливість отримання каталізатора з підвищеною термостабільністю та міцністю при збереженні високої селективності, що дозволяє знизити видатковий коефіцієнт втрат. Запропонований каталізатор дозволяє економити матеріальні та фінансові ресурси держави

ДП «Український інститут промислової власності» (Укрпатент)

вул. Сим'ї Хохлових, 15, м. Київ, 04119, Україна

(044) 456 – 20 – 90

ТОВ «Міжнародний науковий комітет»

вул. Артема, 77, м. Київ, 04050, Україна

(044) 216 – 32 – 71