

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

Близнюк Ольга Миколаївна

УДК 661.566

КАТАЛІТИЧНІ ПРОЦЕСИ
В ТЕХНОЛОГІЇ НІТРОГЕН ОКСИДІВ ТА НІТРАТНОЇ КИСЛОТИ

Спеціальність 05.17.01 – технологія неорганічних речовин

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук

Харків – 2009

Дисертація є рукопис

Робота виконана в Національному технічному університеті
«Харківський політехнічний інститут» Міністерства освіти і науки України

Науковий консультант: доктор технічних наук, професор
Савенков Анатолій Сергійович,
Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут» (м. Харків),
професор кафедри хімічної технології неорганічних речовин,
каталізу та екології

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Яворський Віктор Теофілович,
Національний університет
"Львівська політехніка"(м. Львів),
завідувач кафедри хімії і технології неорганічних речовин

доктор технічних наук, професор
Сорока Петро Гнатович,
Український державний
хіміко-технологічний університет
(м. Дніпропетровськ),
завідувач кафедри процесів та апаратів хімічної технології

доктор технічних наук, професор
Глікін Марат Аронович,
Технологічний інститут Східноукраїнського
національного університету ім. В. Даля
(м. Сєверодонецьк),
професор кафедри технології органічних речовин та палива

Захист відбудеться "25" листопада 2009 р. о 12 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради
Д 64.050.03 в Національному технічному університеті «Харківський політехнічний інститут» за
адресою: 61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21

С дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці
Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут»

Автореферат розісланий "24" жовтня 2009 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

Шабанова Г.М.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. В даний час переважна більшість хіміко-технологічних процесів безпосередньо пов'язана з використанням в тій чи іншій мірі гетерогенного каталізу. Якість і асортимент каталізаторів значною мірою визначають рівень матеріальних, енергетичних і капітальних витрат, екологію виробництва, принципову новизну і конкурентоспроможність технології. Тому створення теоретичних основ каталітичних процесів в технології нітроген оксидів та нітратної кислоти і розроблення високоселективних термостійких каталізаторів є предметом інтенсивних експериментальних і теоретичних досліджень. Вирішення цієї проблеми ускладнюється тим, що воно повинне спиратися на можливості технології каталізаторів, перспективу реального практичного втілення на існуючих або проєктованих виробництвах каталізаторів.

У зв'язку із встановленням деструктивного впливу закису азоту на озоновий шар атмосфери проблема викидів N_2O в атмосферу у виробництвах HNO_3 (~ 400 тис. т/рік) набула особливу актуальність (потенціал глобального потепління – $GWP(N_2O) = 310$, тобто по парниковому ефекту 1 т N_2O дорівнює 310 т CO_2). Також актуальною проблемою для України, що не має природних запасів металів платинової групи (МППГ), є розробка із дешевої та доступної сировини селективних термостійких оксидних каталізаторів окиснення аміаку до NO із мінімальним утворенням N_2O як побічного продукту.

З іншої сторони, розробка нових каталітичних процесів органічного синтезу (газофазної одностадійної технології прямого окиснення бензолу в фенол закисом азоту) вимагає розробки нових великотоннажних технологій одержання N_2O як цільового продукту. Зростання виробництва HNO_3 та нітроген (I, II) оксидів можна забезпечити інтенсифікацією існуючих технологічних схем і розробкою нових потужних агрегатів, що з особливою гостротою ставить питання подальшого розвитку теоретичних основ каталітичних процесів, комплексного дослідження процесу окиснення аміаку до NO й N_2O , створення нових селективних каталізаторів і їхніх технологій, розробки більш ефективних високоактивних реакторів і каталітичних елементів з максимально рівномірним розподілом газових потоків.

Саме ці важливі для хімічного комплексу України питання складають напрямок дисертаційного дослідження і визначають його актуальність.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертація виконувалась в межах науково-дослідної тематики кафедри хімічної технології неорганічних речовин, каталізу та екології Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут" відповідно до завдань держбюджетних науково-дослідних фундаментальних робіт МОН України "Разработка каталитических систем для высокотемпературных процессов с использованием метода плазменного азотирования" (Д.Р. № 0194U012950), "Окиснювально-відновлювальні процеси на оксидних системах у високотемпературному каталізі" (Д.Р. № 0100U0001697), "Розробка фізико-хімічних основ технології напівпродуктів нових видів комплексних добрив на базі сировини України" (Д.Р. № 0103U001523), "Розробка фізико-хімічних основ каталітичних процесів очистки газів від нітроген оксидів та їх отримання, створення нового покоління мінеральних добрив" (Д.Р. №0106U001500), "Розробка

фізико-хімічних основ енергозберігаючих технологій складних добрив та каталізаторів для зниження шкідливих викидів парниковоутворюючих газів" (Д.Р. № 0109U0022407), в яких здобувач була відповідальним виконавцем.

Мета і задачі дослідження. Мета дослідження – розробка наукових основ енерго- та ресурсощадних каталітичних технологій окиснення аміаку до нітроген (I, II) оксидів, обґрунтування оптимальних технологічних режимів і реакторів для їх здійснення, інтенсифікації технології нітратної кислоти, створення нового покоління каталізаторів і їх технологій.

Для досягнення мети поставлені наступні задачі:

- розробити термостійкі та високоселективні каталітичні композиції для окиснення аміаку до NO та N_2O ; визначити їх фізико-хімічні властивості, встановити зв'язок між складом, структурою, морфологією поверхні та їх функціональними властивостями; дослідити кінетику реакцій у широкому діапазоні технологічних параметрів для вибору умов, при яких досягається максимальна активність та селективність по цільовому продукту;

- встановити вплив реакційного середовища на формування активної каталітичної структури; зв'язок активності та селективності каталізатору з окиснювально-відновлювальними процесами, що перебігають на поверхні каталізаторів, побудувати модель поверхневого шару каталізатора для визначення ефективних способів керування кінетикою реакцій та прогнозування функціональних властивостей синтезованих каталітичних композицій;

- на основі дослідження реологічних властивостей розробити фізико-хімічні основи модифікації каталізаторних цирконійвмісних шихт; створити математичний опис стадій виготовлення оксидних каталізаторів методом екструзії; розробити новий склад, структуру та технологію блокових каталізаторів стільникової структури для окиснення аміаку до NO та N_2O ;

- дослідити умови утворення N_2O як побічного продукту в реакторі окиснення аміаку до NO і по всій технологічній лінії отримання нітратної кислоти та розробити технологічні рішення по зменшенню концентрації закису азоту у викидних газах;

- визначити механізм процесу окиснення аміаку до нітроген (I, II) оксидів на розроблених каталізаторах; дослідити кінетику процесу з урахуванням тепло- і масопереносу та фізико-хімічних властивостей компонентів реакційної суміші, побудувати математичну модель процесу з урахуванням структури та технологічних характеристик процесу та реактору;

- дослідити процес окиснення аміаку технічним киснем на оксидних каталізаторах при швидкостях газової суміші, що перевищують швидкість поширення полум'я, визначити технологічні параметри та розробити каталітичний реактор;

- розробити ефективний селективний оксидний каталізатор низькотемпературного відновлення N_2O аміаком у викидних газах азотнокислотних виробництв, дослідити його фізико-хімічні властивості, вибрати технологічні умови процесу та розрахувати реакційні об'єми;

- запропонувати оксидні каталітичні системи низькотемпературного окиснення аміаку до N_2O , визначити технологічні параметри при яких вихід цільового продукту максимальний, розробити багатофункціональний реактор, дослідити морфологію та структуру каталізаторів, розробити їх технологію;

— дослідити гідродинаміку газових потоків в промисловому реакторі окиснення аміаку, визначити конструктивні та технологічні параметри для забезпечення високого ступеня перетворення до цільового продукту NO, мінімізації утворення N_2O і зменшення вкладень та витрат металів платинової групи;

— провести широку експериментальну перевірку запропонованих технологічних рішень у лабораторних та промислових умовах;

— розробити нову циркуляційну безвідходну технологію неконцентрованої нітратної кислоти та технологічні основи інтенсифікації існуючих технологій,

— створити енерго- та ресурсозберігаючу технологію одержання N_2O з високою одиничною потужністю низькотемпературним окисненням аміаку.

Об’єкт дослідження – каталітичні процеси окиснення аміаку повітрям і технічним киснем до нітроген (I, II) оксидів на платиноїдних та оксидних каталізаторах, відновлення нітроген (I, II, IV) оксидів у викидних газах виробництва нітратної кислоти.

Предмет дослідження – фізико-хімічні закономірності окислювально-відновлювальних процесів в умовах гетерогенного каталізу на композиціях на основі сполук багатокомпонентних оксидних систем у технологіях нітратної кислоти та нітроген оксидів.

Методи дослідження. У роботі для визначення фізико-хімічних властивостей каталізаторів, елементного складу, структури та морфології поверхні розроблених каталітичних композицій, ідентифікації різних фаз були використані сучасні взаємодоповнюючі методи дослідження: температурно-програмоване відновлення, окиснення, десорбція для визначення числа і кількості поверхневих форм активного компоненту каталізатора; ІЧ-спектроскопія, електронно-мікроскопічний метод, рентгенофазовий аналіз (РФА) для визначення фазового складу, структури, дисперсності, кристалічності і ступеню взаємодії компонентів в багатокомпонентній системі, динаміки фазових перетворень; диференціальний термогравіметричний (ДТГ) та диференціальний термічний аналіз (ДТА) для дослідження зміни ваги і температури зразка в ході безперервного програмованого нагріву від кімнатної температури до 1000–1500°C; метод адсорбції азоту для визначення питомої поверхні; розподілу об’ємів пор і поверхні по розмірам. Для дослідження впливу реакційного середовища на формування активної каталітичної структури використовувалась лазерна спектрометрія, мас-спектроскопія вторинних іонів (МСВІ), електронна мікроскопія та рентгенівська дифрактометрія. Параметри кристалічної ґратки на основі порошкових дифрактограм для кристалів різних сингоній визначалися методом найменших квадратів на основі програми розрахунку міжатомних відстаней і теоретичних рентгенограм для відомих кристалічних структур. Уточнення моделей кристалічної структури проводилося по інтегральних інтенсивностях дифракційних піків і методом Рітвельда. Експериментальні дослідження активності і селективності розроблених каталітичних композицій проводилися під атмосферним і підвищеним тиском на лабораторних, дослідно-промислових установках та в промислових умовах.

Наукова новизна отриманих результатів. Вперше:

1. Теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено наукові принципи підбору каталізаторів з урахуванням нестехіометричності по оксигену в оксиді та залежності між енергією зв’язку оксиген - каталізатор та каталітичною активністю для даної групи оксидних каталізаторів. Запропоновано три- та чотирикомпонен-

тні цирконійвмісні оксидні системи як каталізатори окиснення аміаку. Розроблено терmostійкі та високоселективні по NO при високих температурах каталізатори окиснення аміаку (Zr-Co-Cr-Li-O та Zr-Fe-Mn-Bi-O) із мінімальним утворенням N_2O , визначено їх фізико-хімічні та каталітичні властивості, умови перебігу реакції, при яких активність та селективність по цільовому продукту максимальні.

2. Встановлено особливості утворення та розподілу N_2O в технологічних потоках виробництва неконцентрованої HNO_3 ; визначено кореляцію між кількістю паладію та родію в промисловому каталізаторі на основі МПГ та утворенням N_2O в реакції окиснення аміаку; визначено технологічні параметри і створено двоступінчасту каталітичну систему, що складається з пакета сіток на основі МПГ і шару розробленого нового каталізатору Zr-Co-Cr-Li-O, а також двошарову оксидну каталітичну систему (Zr-Co-Cr-Li-O – I шар, Zr-Fe-Mn-Bi-O – II шар), які мінімізують утворення закису азоту як побічного продукту.

3. Показано, що селективне окиснення аміаку на оксидних каталізаторах перебігає по механізму поперемінного відновлення - реокиснення за участю адсорбованого кисню, встановлено закономірності розподілу розкиснених ділянок на поверхні оксидних каталітичних систем при високотемпературному окисненні аміаку, визначено швидкість адсорбції кисню на "острівцях" розкисненої поверхні, запропоновано асоціативний механізм реакції окиснення аміаку на оксидному цирконій-залізному каталізаторі. Створено модель приповерхневого шару каталізатору, що прогнозує зміну активності та селективності під впливом реакційного середовища.

4. Розроблено модель процесу високотемпературного окиснення аміаку на оксидному каталізаторі з урахуванням фізико-хімічних властивостей компонентів реакційної суміші, оптимального обміну між поверхнею оксидного каталізатора і потоком реакційної суміші у зовнішньодифузійному режимі, яка дозволяє розрахувати реактор окиснення аміаку в широкому інтервалі зміни технологічних параметрів та прогнозувати вихід потужного парникового газу N_2O .

5. Створено модель взаємодії реагентів на оксидних контактах у високотемпературному каталізі для формування каталізаторів методом екструзії, запропоновано математичний опис стадій формування оксидних каталізаторів та математичну модель складу і структури каталізаторів. Розроблено і обґрунтовано фізико-хімічні основи структурно-кінетичного модифікування каталізаторної шихти на стадії підготовки і екструзії, що дозволяє отримати каталізатор стільникової структури з високими експлуатаційними характеристиками.

6. Розроблено фізико-хімічні основи каталітичного окиснення стехіометричних кількостей аміаку і кисню при швидкостях, що перевищують швидкість поширення полум'я (для запобігання вибуху), в трубчастому реакторі з використанням платиноїдного та оксидного каталізатора як другого ступеня та двошарову оксидну каталітичну систему.

7. Запропоновано каталітичні системи на основі ферум, хром, кобальт і магній оксидів в реакції низькотемпературного селективного відновлення нітроген (I, II, IV) оксидів аміаком для зменшення викидів закису азоту в технології нітратної кислоти. Розроблено каталізатор Fe-Cr-Co-Mg-O; визначено технологічні умови, при яких його активність та селективність максимальні. Запропоновано кінетичну модель процесу селективного відновлення нітроген оксидів ($NO_x + N_2O$) аміаком.

8. Запропоновано оксидні системи низькотемпературного окиснення NH_3 повітрям і киснем до N_2O , розроблено склад і технологію оксидного каталізатору. Отримано кінетичні закономірності процесу від різних технологічних параметрів, запропоновано ефективну конструкцію реактору, розроблено технологію закису азоту. Розроблено математичну модель процесу низькотемпературного окиснення NH_3 повітрям і киснем до N_2O на оксидному каталізаторі.

Практичне значення отриманих результатів. У роботі вирішено науково-технічну проблему інтенсифікації існуючих та створення нових ресурсощадних екологічно безпечних технологій нітроген (I, II) оксидів для галузі органічного синтезу та виробництва мінеральних добрив. Теоретичні узагальнення експериментальних досліджень у лабораторних та промислових умовах склали підґрунтя ряду технологічних рішень, у тому числі:

- розроблено високоселективні термостабільні оксидні каталізатори для окиснення аміаку до NO та N_2O як цільових продуктів, для низькотемпературного селективного відновлення N_2O аміаком у викидних газах виробництва нітратної кислоти. На підставі проведених досліджень запропоновано їх технологію і передано наукові рекомендації УкрДІАПу (м. Дніпродзержинськ) для промислової реалізації;

- впроваджено конструкцію реактору окиснення аміаку з об'ємною (у вигляді параболоїду обертання) формою каталітичного елементу в агрегатах УКЛ—7 на ВАТ "Азот" (м. Черкаси), що дозволило знизити видаткові норми по МПГ з 0,165 г/т до 0,104 г/т на платиноїдному каталізаторі та з 0,123 г/т до 0,08 г/т на двоступінчастому каталізаторі;

- передано технологічні рекомендації ЗАТ "Сєверодонецьке об'єднання Азот" (м. Сєверодонецьк) по зменшенню кількості N_2O , що утворюється в агрегатах нітратної кислоти УКЛ;

- запропоновано перспективну енерго- та ресурсощадну технологію нітратної кислоти в циркуляційному контурі із застосуванням технічного кисню, що дозволяє знизити загальну кількість викидних газів в 8–10 разів та зменшити в них вміст NO_x до 0,005–0,006 об. %, а вміст N_2O – до 50–100 ppm, знизити енерговитрати за рахунок зменшення кількості N_2 в рециклі;

- на основі проведених досліджень та розробленої моделі запропоновано технологічну схему одержання нітроген (I) оксиду низькотемпературним окисненням аміаку технічним киснем, що характеризується високими техніко-економічними показниками, екологічною безпекою, високим виходом і якістю цільового продукту, продуктивністю до 100 тис. т/рік. Розроблено конструкцію трубчатого реактору, запропоновано її для використання в промисловій технології закису азоту на підставі випробування в дослідно-промисловій установці.

Технічна новизна розробок, наведених у роботі, захищена 7 патентами України і Росії.

Видано технічні дані для проектування вузлів інтенсифікації установок нітратної кислоти та організації виробництва закису азоту УкрДІАПу (м. Дніпродзержинськ), Центру хімічних технологій Академії інженерних наук України (м. Дніпродзержинськ), ЗАТ "Сєверодонецьке об'єднання Азот" (м. Сєверодонецьк), ОАО "Азот" (м. Черкаси). Одержані в роботі результати, що передано УкрДІАПу (м. Дніпродзержинськ) для використання в розробці перспективних схем виробниц-

тва нітратної кислоти та рекомендацій по реконструкції існуючих виробництв, при повному їх впровадженні дадуть технічний, екологічний та економічний ефект на діючих підприємствах галузі. Очікуваний економічний ефект тільки від впровадження двоступеневого каталізатору складе 451 025 у.о. (ціни 2008 р.).

Економічний ефект від впровадження нової конструкції реактору окиснення аміаку на ВАТ «Азот» (м. Черкаси) склав 156 850 у.о. (ціни 2005 р.).

В НТУ "ХПІ" результати досліджень використані в навчальному процесі при викладанні дисциплін за напрямком 0916 – хімічна технологія та інженерія.

Особистий внесок здобувача. Всі наукові положення і результати, наведені в дисертації, отримано особисто здобувачем, яка брала безпосередню участь в усіх етапах роботи. Здобувачем обгрунтовано вибір об'єктів та складено плани і програми досліджень, проведено комплекс вимірювань і синтезів, інтерпретацію та узагальнення даних, визначено кінетику та механізми процесів, встановлено фізико-хімічні властивості отриманих каталітичних композицій та їх технологічні характеристики; проведено термодинамічні та технологічні розрахунки, розроблено математичні моделі та комп'ютерні програми на основі визначених механізмів та кінетики процесу; сформульовано та обгрунтовано підсумкові висновки та узагальнення, запропоновано технології та розроблено принципові технологічні схеми для їх реалізації. Весь обсяг експериментальних результатів у роботах був отриманий, оброблений і проаналізований здобувачем особисто чи з його особистою участю.

Апробація результатів дисертації. Матеріали та результати дисертаційної роботи пройшли апробацію на: III – XII міжнародній науково-технічній конференції "Информационные технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье" (Харків, 1995–2004), "Развитие технической химии в Украине" (Харків, 1995, 1997), на I, II Українській науково-технічній конференції по каталізу (Сєвєродонецьк, 1997, 2000), на науково-практичній конференції "Современное состояние и перспективы развития производства азотной кислоты на предприятиях СНГ и мира" (Дніпродзержинськ, 1998), III Міжнародній конференції "Благородные и редкие металлы" (Донецьк-Слав'яногорськ, 2000), I Українському симпозиумі "Современные проблемы катализа" (Київ, 2000), Міжнародній науково-технічній конференції "Современные проблемы химической технологии неорганических веществ" (Одеса, 2001), III Украинской науково-технічній конференції "Укркаталіз-3" (Слав'яногорськ, 2002), XVII Менделєєвському з'їзді по загальній та прикладній хімії (Казань, Росія, 2003), 14th International Congress of Chemical and Process Engineering "Chisa-2000" (Прага, Чеська республіка, 2004), міжнародної науково-практичної конференції "Комплексне використання сировини, енерго- та ресурсозберегаючі технології у виробництві неорганічних речовин" (Черкаси, 2004), IV International scientific conference "Radiation-thermal effects and processes in inorganic materials" (Томськ, Росія, 2004), 15th International Conference on Dynamical Processes in Excited States of Solids DPC'05 (Шанхай, Китай, 2005), International Conference on Vacuum Ultraviolet Spectroscopy and Radiation Interaction With Condensed Matter VUVS 2005 (Іркутськ, Росія, 2005), International Conference on Physics and Chemistry of Matrix Isolated Species MATRIX-2005 (Фуншал, Португалія, 2005), 17th International Conference on Spectroscopy of Molecules and Crystals XVII ISSSMC (Берегове, 2005), 7th Voevodsky Conference "Physics and Chemistry of Elementary Chemical Processes" (Черноголовка, Росія, 2007), V Міжнародній науково-

технічній конференції по каталізу "Укркаталіз – V" (Київ, 2006), XV Міжнародній науково-практичній конференції (Харків, 2007), 18th International Conference "Spectroscopy of Molecules and Crystals" 18ISSSMC, (Берегове, 2007), I науково-практичній конференції з міжнародною участю "Комп'ютерне моделювання в хімії та технологіях" (Черкаси, 2008), 18th International Congress of Chemical and Process Engineering "Chisa-2008" (Прага, Чеська республіка, 2008), IV Українській науково-технічній конференції з технології неорганічних речовин "Сучасні проблеми технології неорганічних речовин" (Дніпродзержинськ, 2008), Міжнародній науково-технічній конференції "Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии" (Мінськ, Біларусь, 2008).

Публікації. Основні наукові положення і результати дисертації опубліковано в 68 наукових працях, серед яких: 26 статей у наукових фахових виданнях ВАК України та іноземних журналах, 7 патентів.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається із вступу, 6 розділів, висновків, додатків. Повний обсяг дисертації складає 375 сторінок, з них 2 таблиці на окремих сторінках; 76 рисунка по тексту; 72 таблиці по тексту; 3 додатки на 38 сторінках, список використаних літературних джерел з 393 найменувань на 40 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність проблеми; показано зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами; сформульовано мету і задачі дослідження; висвітлено наукову новизну і практичне значення отриманих результатів; приведено загальну характеристику роботи, методи досліджень, особистий внесок здобувача та апробацію результатів.

Перший розділ присвячено аналізу науково-технічної літератури з проблем вивчення каталітичних процесів, висвітлено стан найбільш важливих питань, пов'язаних з темою дисертації. Стисло викладено сучасний стан досліджень оксидних каталізаторів і каталітичних процесів у технології нітроген оксидів та нітратної кислоти, проведено аналіз існуючих промислових технологій нітроген (I, II) оксидів. Стадія каталітичної конверсії NH_3 визначає показники всього виробництва HNO_3 , від умов і якості її проведення залежать видаткові коефіцієнти по NH_3 , вкладення та втрати металів платинової групи і енергетичні можливості технологічних схем. Основним промисловим каталізатором окиснення аміаку в даний час є платина та її сплави з паладієм і родієм. В умовах гострого дефіциту МПГ і їх високої вартості актуальною стає задача скорочення вкладень і втрат МПГ, дослідження й розробка оксидних каталізаторів з недорогої і доступної сировини.

Установлення парникового ефекту закису азоту та його деструктивного впливу на озоновий шар атмосфери надало проблемі викидів N_2O у виробництві нітратної кислоти особливої актуальності. Оскільки не в повній мірі досліджено вміст та розподіл N_2O у газових потоках різних технологічних схем, вплив складу каталізатора, технологічних параметрів на утворення N_2O як побічного продукту при окисненні аміаку як на платиноїдних, так і на оксидних каталізаторах, по ступеню розкладання закису азоту в установках каталітичного очищення у виробництві HNO_3 , необхідні дослідження для розробки нових або інтенсифікації існуючих техноло-

гічних процесів для виключення викидів закису азоту або модернізації очисних систем на основі каталізаторів, що запобігають утворенню N_2O .

Не в повній мірі визначено особливості гідродинаміки газових потоків в промисловому реакторі окиснення аміаку, що не дає можливості застосовувати інтенсивні методи здійснення процесу в промислових реакційних об'ємах. Установлено, що є проблеми у визначенні кінетичних закономірностей процесу окиснення аміаку до NO й N_2O на різних каталізаторах, що не дало можливості розробити математичний опис процесу на оксидних каталізаторах для прогнозування кількості побічного продукту N_2O та інтенсифікації існуючих технологій HNO_3 .

З іншого боку, потреби хімії органічного синтезу, розвиток каталітичних процесів селективного окиснення вуглеводнів закисом азоту, наприклад, процесу окиснення бензолу у фенол, поставило задачу створення технологій N_2O з одиничною потужністю до 100 тис. т/рік. Важливим напрямком створення таких процесів є низькотемпературне селективне окиснення аміаку киснем.

Інтенсифікація існуючих та створення нових технологічних схем одержання HNO_3 і N_2O з високими техніко-економічними показниками, екологічною безпекою, високим виходом і якістю цільового продукту вимагає додаткових фізико-хімічних і технологічних досліджень для вибору оптимальних параметрів процесу і створення математичної моделі для їх розрахунку.

На основі аналізу літературних джерел були сформульовані головні задачі, на рішення яких були спрямовані дослідження.

Другий розділ присвячено розробці складу і технології оксидних каталізаторів окиснення аміаку до NO технічним киснем і киснем повітря на основі багатокомпонентних систем, підбору структуроутворюючих промоторів, що підвищують селективність та термостабільність каталітичної композиції. Досліджено широкий спектр каталізаторів, хімічний склад яких варіювали в широких межах для того, щоб охопити можливо більший діапазон електронної будови атомів каталізатора. Це дало можливість виявити вплив таких факторів, як енергія зв'язку реагент-каталізатор, наявність неспарених електронів в атомі металу, залежність каталітичної активності оксидів металів IV періоду від числа d -електронів і т. д. При збільшенні енергії зв'язку кисню з поверхнею q_s (зміни якої перевищують зміни енергій інших зв'язків з каталізатором) селективність оксидних каталізаторів по продукту м'якого окиснення (N_2) зростає, по продукту найбільш глибокого окиснення (NO) – падає, а селективність по N_2O (проміжна ступінь окиснення) проходить через максимум. При збільшенні ступеня окиснення та кількості зв'язків кисень - каталізатор, що розриваються, спостерігається зростання енергій активації і температур початку утворення продуктів. Зіставлення селективності оксидів по N_2O із типом провідності показує, що спостерігається якісна відповідність між типом провідності та енергією зв'язку кисню з поверхнею: напівпровідники p -типу характеризуються найменшою міцністю зв'язку кисню, ізолятори – найбільшими значеннями q_s . Активність зростає із зниженням енергії зв'язку кисень - каталізатор. Тобто високу селективність по продуктах глибокого окиснення (до N_2O і NO) можливо досягти при використанні каталізаторів, що характеризуються малими значеннями q_s , що співпадає з умовою найбільшої активності в сумарному процесі. Оскільки в межах груп однотипних систем їх каталітичні властивості в реакції окиснення визначаються пе-

реважно енергією зв'язку кисень - каталізатор, то модифікування каталізаторів можливо шляхом введення добавок, що утворюють з головним компонентом каталізатору нові хімічні сполуки або тверді розчини для цілеспрямованого підвищення активності та селективності за рахунок наближення q_s до оптимального значення.

На підставі цих теоретичних передумов та проведених експериментальних досліджень високотемпературного окиснення аміаку запропоновано багатокомпонентні цирконійвмісні каталітичні системи в якості каталізаторів на основі кобальт, ферум, хром оксидів з додаванням манган та вісмут оксидів. Оксид цирконію в каталізаторі підвищує кислотостійкість і стабільність у роботі в гідротермальних умовах протягом тривалого часу. Дослідження каталітичної активності трьох бінарних систем $ZrO_2-Co_3O_4$; $ZrO_2-Fe_2O_3$, $ZrO_2-Cr_2O_3$ у реакції окиснення аміаку до NO в залежності від складу при оптимальному часі контактування та різних температурах показали, що введення тугоплавкої сполуки ZrO_2 приводить до значного підвищення термостабільності каталізатора із збереженням високої активності в широкій області температур. Досліджено залежність фазового складу та каталітичної активності бінарних цирконійвмісних композицій від способу приготування. Підсумкові властивості каталізаторів залежать від особливостей структури активного компоненту і добавок та їх взаємного впливу. Дифузійна рухливість іонів кисню в оксидах в значній мірі залежить від дисперсності цих оксидів і дефектності їх структури.

Досліджено процес формування структури зразків цирконій-кобальтового оксидного каталізатору, пропечених при $450\div 850^\circ C$. В процесі пропікання змінюється структура зразків цирконій-кобальтового оксидного каталізатору. Співвідношення розмірів часток, одержаних із адсорбційних та рентгенографічних даних, свідчать про сильно розвинену поверхню зразків та формування великої кількості пор в зразку, пропеченому при $450^\circ C$; при зростанні температури пропікання формується значна кількість меж поділу, внаслідок агломерації часток $t-ZrO_2$ з дефектною структурою. Така специфічна будова забезпечує високу каталітичну активність в реакції окиснення аміаку та термостабільність в широкому діапазоні температур. Фізико-хімічні дослідження природи взаємодії між компонентами показали, що в досліджених системах при окисненні аміаку до NO утворюються тверді розчини при характерних для кожної системи температурах.

Для підвищення селективності каталізатору по NO при мінімальній селективності по закису азоту, термостабільності, стійкості до каталізаторних отрут запропоновано та досліджено в широкому інтервалі зміни параметрів групу три- і чотири-компонентних каталітичних композицій, що містять: термостабілізуючу та структуроутворюючу добавку ZrO_2 ($10\div 20$ мас. %); Co_3O_4 або Fe_2O_3 (н/м $75\div 85$ мас. %), як активний компонент; промотори та структуроутворюючі добавки для каталізаторів на основі ферум оксиду – Bi_2O_3 і Mn_2O_3 ; на основі кобальт оксиду – Cr_2O_3 і Li_2O (рис. 1).

Рис. 1. Залежність ступеня перетворення до NO (α_{NO}) а) від лінійної швидкості, $T = 1123$ К; б) від часу контакту на 1 – Co-Zr-Cr-Li-O, 2 – Zr-Fe-Mn-Bi-O, 3 – промислового залізо-алюмінієвому каталізаторі; в) від часу контакту: 1, 1' – на промислового залізо-алюмінієвому; 2, 2' – двошаровому оксидному каталізаторі (Co-Zr-Cr-Li-O + Zr-Fe-Mn-Bi-O); г) від вмісту каталізаторної отрути в аміачно-повітряній суміші; д) від температури на двоступеневому каталізаторі (МПП + Co-Zr-Cr-Li-O); е) залежність питомої поверхні $S_{пит.}$ (1), α_{NO} (2), загальної поруватості b ,

(3) від температури пропікання зразків каталізатору Zr-Fe-Mn-Bi-O.

В результаті аналізу сукупності фізико-хімічних та термодинамічних параметрів каталізаторів, що відображають ймовірність реалізації процесу, а також експериментальних досліджень впливу зовнішніх параметрів на кінетику процесу було розроблено дві високоселективні цирконій-кобальтову та цирконій-залізну каталітичні композиції із структуроутворюючими добавками та промоторами: Fe-Zr-Mn-Bi-O і Co-Zr-Cr-Li-O, які значно менше піддаються впливу каталітичної отрути SO₂ (рис. 1, г), характеризуються підвищеною термостабільністю та стійкістю до термоударів. На основі результатів дослідження перебігу реакції в широкому діапазоні технологічних параметрів встановлені оптимальні умови, при яких на каталізаторі Co-Zr-Cr-Li-O ступінь перетворення $\alpha_{\text{NO}} = 95,0 \div 96,0\%$ (880–900°C), а на каталізаторі Fe-Zr-Mn-Bi-O (950°C) – $\alpha_{\text{NO}} = 93,5 \div 94,5\%$ (рис. 1).

Фазовий склад, структура, дисперсність, кристалічність і ступінь взаємодії компонентів в багатокомпонентній системі, динаміка фазових перетворень визначалися рентгенографічними методами, включаючи дослідження *in situ* (РФА). Установлено, що розроблений каталізатор Fe-Zr-Mn-Bi-O являє собою обмежений твердий розчин на основі $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ з параметрами кристалічної ґратки 0,541 нм. Виявлено взаємодію гематиту з оксидом цирконію ZrO₂ з утворенням твердих розчинів $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZrO}_2$, утворенням фериту вісмуту Bi₂Fe₄O₉, активного в реакції окиснення аміаку до NO. Дослідження показали, що в системі Fe-Zr-Mn-Bi-O утворюється також структура типу $\text{Mn}_3^{\text{II}}(\text{Fe, Bi})_2^{\text{III}}(\text{Zr}_3)\text{O}_{12}$ (кубічна елементарна комірка – 8 формульних одиниць; ізольовані тетраедри ZrO₄ зв'язані через атоми O з октаедричними групами R³⁺O₆, утворюючи складний каркас, в порожностях якого розміщені R²⁺ в оточуванні 8 атомів кисню). Такий розподіл катіонів по порожнечах щільного пакування аніонів кисню підвищує термічну стабільність отриманої композиції.

Дослідження каталізатору Zr-Co-Cr-Li-O показали наявність обмеженого твердого розчину, в якому присутні ZrO₂·Co₃O₄, Co₃O₄·Cr₂O₃, ZrO₂·Cr₂O₃, кристали метакроміту літію LiCrO₂ та кобальт-хромової шпінелі CoCr₂O₄, що активують каталізатор та підвищують стабільність в гідротермальних умовах перебігу реакції. Картина поверхні каталізатора Co-Zr-Cr-Li-O, що одержана методом електронної мікроскопії, показала, що каталізаторний конгломерат достатньо рівномірно рихлий, без щільно спечених ділянок. Тугоплавкі оксиди при додаванні до хром оксиду здатні стабілізувати й підвищувати селективність Cr₂O₃ у реакції окиснення аміаку до NO, завдяки модифікуванню пористої структури та збільшенню енергетичної неоднорідності каталітичної маси. ДТА та РФА показують, що при термічній обробці суміші ZrO₂ та Cr₂O₃ зі змістом 10÷15 мас. % ZrO₂ при T = 950°C відбувається перетворення контактної маси з утворенням твердого розчину хром оксиду в цирконій оксиді, за рахунок проникнення іонів Cr³⁺ в кристалічну ґратку термостійкого ZrO₂. Додавання структуроутворюючих оксидів приводить до збільшення концентрації активних центрів на поверхні внаслідок диспергування часток каталізатору, росту термічної стабільності активного кисню; внаслідок високого ступеня дефектності зростає кількість активного кисню та його рухливість.

Проведені дослідження показали, що на Co-Zr-Cr-Li-O, порівняно з другими каталізаторами окиснення аміаку, утворюється набагато менша кількість N₂O через

розкладання N_2O до N_2 та адсорбованого кисню, що запобігає подальшій адсорбції N_2O . У присутності NH_3 атоми адсорбованого кисню не перешкоджають подальшій дисоціації N_2O . Тому для зменшення виходу N_2O та розширення температурного інтервалу роботи необхідно цирконій-кобальтовий каталізатор використовувати у верхніх шарах каталітичної системи, де високий вміст NH_3 у реакційному газі. Запропоновано двошарову каталітичну систему з каталізатором $Co-Zr-Cr-Li-O$ (I шар) та $Fe-Zr-Mn-Bi-O$ (II шар). Установлено, що на розробленому двошаровому каталізаторі при селективності по NO 95,5÷96,5% утворюється значно менша кількість N_2O (~200–300 ppm), ніж на промислових каталізаторах (рис. 1, в). Розроблено комп'ютерну програму для визначення висоти шарів оксидних каталізаторів і прогнозування виходу NO і N_2O залежно від технологічних параметрів.

Визначення механізму та особливостей формування текстури стільникових цирконійвмісних каталізаторів на основі кобальт і ферум оксидів, дозволили видати практичні рекомендації для вибору зв'язувальних компонентів і добавок для фізико-хімічного та структурно-кінетичного модифікування шихти, умов сушіння й термообробки для забезпечення необхідного комплексу експлуатаційних властивостей. Встановлено вплив кількості добавок петролатуму, нітратної або олеїнової кислоти, карбоксиметилцелюлози (КМЦ), полівінілового спирту (ПВС), синтетичного кордієриту на реологічні властивості, пористу структуру та активність і селективність каталізатору. Встановлено, що із підвищенням концентрації HNO_3 спостерігається ріст пластичності системи і зниження періоду релаксації, крім того каталізатор, до якого додавали HNO_3 , характеризується найбільшою селективністю по цільовому продукту NO і мінімальною селективністю по N_2O (табл. 1).

Таблиця 1. Пориста структура екструдованих каталізаторів

Додавання порошку кордієриту – до 10 мас. % – із частками сферичної форми й переважним розміром 15÷18 мкм привело до трансформації великих безформних каталітичних агрегатів у рухливі однорідні кінетичні одиниці та рівномірного перерозподілу пластифікатора в об'ємі дисперсної системи, який застосовано для підвищення пластичності системи. Експериментально визначено реологічні параметри розроблених пластичних мас, що відображають їхні внутрішні властивості й придатність до формування методом екструзії, рухливість або жорсткість формувальної маси як структурованої системи, її здатність до еластичних і пластичних деформацій і продавлювання крізь фільтри, а також до тиксотропних перетворень і збереження цілісності геометричної форми і міцності виробу, одержаного методом екструзії. Уведено узагальнений показник якості формувальної маси, що враховує час релаксації й величину пружно-еластичних деформацій. Модифікування каталізаторної шихти привело до зростання швидкості релаксації на 25%, дворазового збільшення індексу плинності, істотному зниженню напруги зрушення й ефективної в'язкості при збереженні достатньої міцності структури маси в процесі екструзії на виході із фільтри.

На підставі проведених досліджень побудовано модель взаємодії реагентів і встановлено зв'язок активності й селективності цирконійвмісних оксидних каталізаторів, модифікованих добавками, що надають матричному матеріалу необхідні реологічні

властивості. Отримано залежність між загальним тиском (P) і середньою швидкістю (V_{cp}) руху шихти через канал фільтри з урахуванням ефекту пристінного ковзання:

де $\sigma_{т,0}$ – напруга плинності на вході в канал фільтри, Па; α – фактор розвитку швидкості; S_0 – площа перетину гільзи екструдера, m^2 ; S – площа перетину каналу фільтри, m^2 ; L – довжина каналу фільтри, м; n – індекс течії, R – радіус каналу фільтри, м; k – константа консистенції, $Pa \cdot s^{n+1}$; f – коефіцієнт пристінного ковзання, що характерне для пластичних дисперсних середовищ та приводить до перевищення межі пластичної міцності середовища в пристінній зоні і переходу до в'язкої плинності при зростанні навантаження; a – доля пристінного ковзання від середньої швидкості течії каталізаторної пасти. Параметри $\sigma_{т,0}$, α , k , n – характеристики пасти, які не залежать від режиму формування. Параметр a є функцією радіусу каналу і зменшується при збільшенні радіусу, оскільки зростає поверхня тертя каталізаторної пасти. Розроблено математичну модель екструзії високоселективних блокових каталізаторів із необхідними фізико-механічними властивостями, яка дозволяє розраховувати фільтри різних геометричних форм і розмірів.

Фізико-хімічними дослідженнями встановлено основні закономірності формування текстури на стадіях пров'ялювання, сушіння і прожарювання, які обумовлені перебігом наступних процесів: видаленням капілярної вологи, зникненням дрібних пор і укрупненням часток каталізатору, фазовими перетвореннями оксидного і зв'язувальних компонентів. Встановлено, що при термообробці багатокомпонентного каталізатору формується вискодисперсна кубічна фаза оксиду цирконію, яка характеризується кращими зміцнюючими властивостями, в порівнянні з грубодисперсною моноклінною фазою чистого оксиду цирконію ($m\text{-ZrO}_2$) (кількість $m\text{-ZrO}_2$, що утворюється при температурах вище 600°C не перевищує 5%). Дослідження впливу температури прожарювання на механічну міцність розроблених цирконійвмісних каталізаторів для високотемпературного процесу окиснення аміаку показали, що в інтервалі температур до $850\div 900^\circ\text{K}$ вона зменшується, потім достатньо різко зростає, оскільки спостерігається часткове спікання, внаслідок чого відбувається стабілізація структури і фазового складу каталізатора, усунення мікропор, що знижують селективність.

На основі проведених досліджень для Fe-Zr-Mn-Bi-O каталізатору запропонований наступний режим термічної обробки, що визначає його експлуатаційні властивості і збереження правильної геометричної форми: 1) відгін пластифікатора при $700\text{--}750\text{ K}$ з витримкою 2–3 год. для запобігання появи істотної напруги в стільниковій структурі (починається відновлення гематиту (ромбоєдрична ґратка типу корунду з параметром $5,4\text{ \AA}$) в магнетит (кубічна сингонія із структурним параметром $8,38\text{ \AA}$); 2) підняття температури до 640 K і витримка 1–1,5 год. для збереження цілісності стільникової структури; 3) нагрівання до 870 K і витримка 1–1,5 год. (низькотемпературне спікання структури); 4) нагрів до 1070 K і витримка 2 год. забезпечує перебіг високотемпературного ефекту стиснення структури і регенерації активної фази гематиту; 5) випал 2 год. при $1220\text{--}1320\text{ K}$ в аміачно-азотному середовищі з метою формування розкиснених ділянок для забезпечення найбільшої селективності.

Для процесу синтезу каталізатору безпосередньо із активної шихти розроблено технологічну схему. Відмінні ознаки розробленого методу: створення кислого сере-

довища в процесі термічного розкладання, введення добавок, що зміцнюють та модифікують каталізаторну шихту, випал в газовому середовищі, що сприяє формуванню розкиснених ділянок. По рівню фізико-механічних властивостей (усадка, стійкість до термоударів, поруватість, водопоглинення, механічна міцність), селективності в реакції окиснення аміаку, питомій активності, мінімізації утворення N_2O як побічного продукту запропоновані блокові каталізатори перевершують промислові оксидні каталізатори. Застосування блокових стільникових монолітів, завдяки їх регулярній структурі дозволило в порівнянні з таблетковим оксидним каталізатором знизити газодинамічний опір шару каталізатору на 20÷30% і енергетичні витрати на подачу газу в реактор; знизити вагу при однаковій висоті шару таблеткового і блокового каталізатора на 30÷40%. Вирівнювання газового потоку і його стабілізація дозволили знизити вірогідність проскакування аміаку, зменшити утворювання побічного продукту закису азоту і підвищити вибухобезпечність процесу, що має важливе значення не тільки для технології, але і для екології.

Ресурсні випробування показали високу термостабільність розроблених композицій; при роботі на дослідній установці, істотних змін хімічного та фазового складу не спостерігалось, каталізатори зберігають високий рівень активності і міцності (табл. 2).

Таблиця 2. Основні характеристики розроблених каталізаторів окиснення аміаку до NO .

Дослідження термічної стійкості, що характеризує збереження цілісності стільникової структури і механічної міцності в процесі запуску та зупинки реактора, її здатність витримувати термічне напруження без руйнування, показали, що розроблені модифіковані каталізаторні блоки витримують 30 термоциклів (швидкого розігріву до $900^{\circ}C$ і охолодження до $25^{\circ}C$) без розтріскування. Виготовлена методом екструзії дослідна партія $Co-Zr-Cr-Li-O$ каталізатору в ВАТ "УкрНДІО ім. А.С. Бережного" (м Харків) для II ступеня окиснення аміаку із наступними показниками після пропікання (4 год.) при $860^{\circ}C$ ($980^{\circ}C$): водопоглинення – 10,1% (8,3%), відкрита поруватість – 40,7% (36,4%), позірна густина – $3,38 \text{ г/см}^3$, ($3,45 \text{ г/см}^3$), проведені їх випробування в пілотних умовах, включаючи ресурсні.

Склади каталізаторів та їх технології захищено патентами, розроблено тимчасові технологічні регламенти та видані технічні дані для промислового використання ЗАТ "Сєверодонецьке об'єднання Азот" (м. Сєверодонецьк). Застосування розробленого каталізатора як II ступеня не вимагає реконструкції реакторів і дозволяє: зменшити початкову масу платиноїдних сіток на 25–40%, скоротити безповоротні втрати МПГ на 15–25%; збільшити час роботи сіток (з 2800÷3000 до 4000÷5000 год.); зберегти вихід нітроген (II) оксиду не нижче за вихід в одноступінчатій системі при мінімальному утворенні N_2O ; забезпечити рівномірний розподіл газового потоку в реакторі, перепад тиску зменшується (з 1050 до 950÷980 Па), що дасть значний економічний ефект.

В третьому розділі наведено результати дослідження кінетики та математичний опис процесу окиснення аміаку на оксидних каталізаторах. Для з'ясування фізико-хімічних особливостей перебігу процесу, побудови кінетичних і математичних моделей дослідження проведені в широкому інтервалі змін технологічних параметрів: часу контакту, лінійної швидкості, температури, співвідношення $NH_3:O_2$, впливу

реакційного середовища, каталітичних отрут, водяної пари, азоту та метану. Проведено дослідження змін фізико-хімічних властивостей і складу поверхневого шару каталізатора в процесі експлуатації, а також розподілу і розміру активних розкиснених ділянок залежно від складу залізо-цирконієвого оксидного каталізатору й реакційного середовища. Методами програмованої термодесорбції та мас-спектрокопії вторинних іонів досліджено закономірності адсорбції реагентів і перебігу високотемпературної реакції окиснення NH_3 на залізо-цирконієвому оксидному каталізаторі.

Встановлено, що при низьких температурах кисень адсорбується на поверхні каталізатору у вигляді молекул з низькою енергією зв'язку $E = 1,45 \text{ eV}$ і має низьку реакційну здатність. Починаючи з температури 600 K, спостерігається розкиснення поверхні під дією NH_3 , що входить до складу реакційної суміші. Швидкість розкиснення поверхні не збігається зі швидкістю реакції окиснення NH_3 , що вказує на асоціативний механізм реакції. Селективність реакції по NO збільшується зі ступенем розкиснення поверхні й досягає максимуму при ступені розкиснення 0,35 від моношарового покриття. Розкиснення поверхні розраховувалося в частках моношарового покриття, і площа розкиснених ділянок збігалася з даними епітаксiального декорування. Дані МСВІ показали, що не відбувається повного розкиснення ділянок у процесі взаємодії з реакційною сумішшю. У процесі реакції кисень адсорбується при $T = 800 \text{ K}$ на частково розкиснених ділянках з енергією активації десорбції $E = 2,1 \text{ eV}$, що збігається з аналогічним значенням для платини. Дослідження показали, що найбільш ефективним є каталізатор, для якого характерна максимальна швидкість адсорбції кисену.

Визначено кінетичні параметри процесу десорбції: енергію активації, передекспоненційний множник, енергію зв'язку адсорбату з поверхнею, константу швидкості адсорбції. Запропоновано асоціативний механізм реакції окиснення NH_3 киснем на оксидному каталізаторі, що полягає в тому, що реагенти адсорбовані на відновлених (збіднених киснем) ділянках поверхні. Встановлено, що швидкість реакції окиснення NH_3 пропорційна площі відновленої поверхні каталізатора, що утворюється за рахунок конкуренції реакцій окиснення й відновлення. Відновлені ділянки розростаються в площині поверхні каталізатора, не торкаючись об'єму каталізатору, при цьому кисень ґратки не бере участь у реакції окиснення NH_3 . Дослідження розподілу відновлених ділянок на поверхні оксидного каталізатору показали, що під дією NH_3 в інтервалі температур 300–1000°C відбувається багатоцентрове утворення відновленої фази на поверхні залізо-цирконієвого каталізатору, а відстань між острівцями не перевищує 20 нм. Установлено, що температурна залежність швидкості відновлення підкоряється експоненційному закону. Методом термодесорбції встановлено, що на оксидних цирконій-залізних каталізаторах кисень адсорбується у двох станах із приблизно рівним заповненням і енергією активації десорбції 159 кДж/моль і 206 кДж/моль. Зсув термодесорбційних максимумів зі збільшенням заповнення поверхні в сторону низьких температур і форма термодесорбційних кривих свідчать про другий порядок десорбції, що вказує на атомарний стан адсорбованого кисену.

На підставі цих положень розроблено комп'ютерну програму для встановлення закономірностей утворення розкисненої фази на підставі аналізу послідовних за часом зображень поверхні. Установлено, що стаціонарному перебігу реакції відпо-

відає динамічна рівновага відновлення та окиснення поверхні при ступені розкиснення $\Theta \cong 0,4$. При даних технологічних параметрах та складу каталізатора ступінь розкиснення 0,4 (і, відповідно, швидкість реакції) є максимальними; підвищенню каталітичної активності оксидного каталізатора сприяє підвищення ступеня розкиснення поверхні за рахунок: збільшення концентрації NH_3 в реакційній суміші при паралельній розробці форм, розмірів і способів розміщення гранул каталізатора для запобігання зниження температури реакції та селективності каталізатору; застосування текстурного промотору, який при меншій концентрації втримував би структуру каталізатору, запобігав його спіканню та отруюванню при тривалій експлуатації. Розроблено модель поверхневого шару каталізатора, що здатна прогнозувати зміну активності та селективності під впливом реакційного середовища. Установлено, що додавання оксиду цирконію до каталізатору сприяє стабілізації його структури, підвищенню термостабільності, перешкоджаючи спіканню та зменшенню питомої поверхні.

На основі проведених досліджень з використанням фізико-хімічних характеристик процесу та даних про явища переносу розроблено математичну модель високотемпературного та низькотемпературного окиснення аміаку на оксидних каталізаторах, із урахуванням утворення N_2O , H_2O , N_2 . Процес перебігає в адіабатичному режимі та при високих температурах контролюється зовнішньою дифузією. Впливом потоків, що виникають в неізотермічному примежовому шарі в багатокомпонентній суміші, – стефанівським потоком, термодифузією, дифузійною теплопровідністю – нехтували внаслідок малої зміни об'єму реакційної суміші при окисненні NH_3 ($< 1\%$) та незначної різниці в молекулярних масах компонентів та їх коефіцієнтів дифузії, сильного розрідження інертним газом реагуючої суміші. Швидкості всіх етапів перетворення NH_3 відносили до одиниці маси або одиниці об'єму оксидного каталізатору. В експериментах температура поверхні каталізатора підтримувалася постійною, тому поздовжній перенос тепла й речовини не враховувався, застосовувалася модель ідеального витиснення по газовій фазі з використанням рівнянь матеріального балансу по NH_3 , O_2 , NO , H_2O , N_2 , N_2O . Швидкість процесу окиснення NH_3 визначається швидкістю його масо- і теплопереносу. Стехіометричний базис кінетично незалежних маршрутів для високотемпературного окиснення аміаку до NO із урахуванням утворення закису азоту як побічного продукту для оксидного каталізатора наступний (рівняння 1–4):

Кінетичну модель побудовано на підставі теорії стаціонарних швидкостей реакції при деяких допущеннях про співвідношення швидкостей окремих стадій і концентрацій проміжних продуктів. В загальному вигляді математичний опис процесу окиснення аміаку в шарі оксидного каталізатору з урахуванням процесів переносу, швидкостей витрат аміаку і кисню та утворення NO , H_2O , N_2 , N_2O складають рівняння:

де $i = 1, 2$; $k = 3; 4, 5, 6$; 1 – NH_3 , 2 – O_2 , 3 – NO , 4 – H_2O , 5 – N_2O , 6 – N_2 ; T_0 – температура суміші в газовому об'ємі, К; T_s – поверхні каталізатора, К; w_j – швидкість реакції; ΔH_j – тепловий ефект реакції по j -му маршруту; α – коефіцієнт теплопередачі від каталізатору до газового потоку, $\text{кДж/м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{К}$; w_i – швидкість накопичення компонен-

тів (граничні умови: $\tau = 0$; $y_k, x_i = 0$). Для розрахунку процесу визначено коефіцієнти масо- та теплопереносу від газового потоку до оксидного каталізатору, і фізико-хімічні властивості суміші в залежності від температури, тиску і складу суміші. Концентрацію речовин на поверхні оксидного каталізатора визначено на основі системи рівнянь, що описують зовнішньодифузійний процес на пористій поверхні каталізатора в стаціонарних умовах. Для виводу кінетичних рівнянь використані алгоритми Волькенштейна для стаціонарних і квазістаціонарних процесів методом графів для каталітичних багатомаршрутних реакцій. Систему рівнянь вирішено методом Рунге-Мерсона. Отримані функціональні залежності дозволили визначити константи швидкості та енергії активації. Експериментальні й розрахункові залежності в цілому демонструють адекватність розробленої математичної моделі і її застосовність для розрахунку шарів оксидного каталізатора. Параметри моделі скореговані із урахуванням даних, що одержані в дослідному та промисловому реакторі.

На основі розробленої моделі процесу окиснення аміаку на оксидному каталізаторі з урахуванням фізико-хімічних властивостей компонентів реакційної суміші створена комп'ютерна програма, яка дозволяє розрахувати промисловий реактор окиснення NH_3 в широкому інтервалі зміни технологічних параметрів, прогнозувати кількість N_2O , що утворюється як побічний продукт при окисненні аміаку. Універсальність розробленої моделі підтверджено можливістю її застосування для розрахунку каталітичних шарів та прогнозування кількості N_2O , що утворюється в реакторі високотемпературного окиснення аміаку як побічний продукт.

У четвертому розділі наведено результати досліджень з розробки ефективного каталізатору й впливу технологічних умов на його активність і селективність для вибору оптимальних умов проведення процесу з метою розробки багатотоннажної технології одержання закису азоту селективним каталітичним окисненням аміаку для потреб органічного синтезу. Оскільки відомі каталізатори не задовольняють сукупності вимог, що пред'являються до них, досліджено процес низькотемпературного окиснення аміаку до N_2O на різних оксидах металів та їх композиціях. Припущення при розробці каталізаторів: на складних каталізаторах спостерігаються ті ж співвідношення між температурами початку утворення N_2 , N_2O , NO ; якісно виконуються залежності між енергією зв'язку кисню з поверхнею (q_s), активністю і селективністю; якісний склад продуктів при поверхневому відновленні складних оксидів такий же, як для простих оксидів. У результаті дослідження дво-, три- та чотирикомпонентних каталітичних систем запропоновано й розроблено Mn-Ni-Bi-Li-O каталізатор низькотемпературного окиснення аміаку до N_2O як цільового продукту, що характеризується високою селективністю по N_2O ($92,5 \div 93,5\%$) і низькою селективністю по NO (не вище $0,1 \div 0,2\%$) при $600 \div 610 \text{ K}$.

Установлено, що наявність промотуючих добавок бісмут оксиду та нікель оксиду сприяє диспергуванню часток манган оксиду, зниженню агрегації часток при термічній обробці каталізатору, збільшенню концентрації активних центрів на поверхні. Внаслідок високого ступеня дефектності збільшується кількість активного кисню в каталізаторі і його рухливість, що призводить до росту селективності внаслідок енергетично неоднорідного стану кисню в активному компоненті каталізатору. Модифікування каталізаторів шляхом введення добавок, що утворюють з головним компонентом каталізатору нові хімічні сполуки або тверді розчини, підви-

щує активність та селективність за рахунок наближення q_s до оптимального значення.

На лабораторній установці на розробленому каталізаторі Mn-Ni-Bi-Li-O проведено дослідження кінетичних закономірностей реакції окиснення аміаку в широкому діапазоні технологічних параметрів (рис. 3). Аміак окиснюється з утворенням N_2 , N_2O і NO. Збільшення концентрації аміаку приводить до росту швидкості його окиснення. Швидкість утворення N_2 збільшується сильніше, ніж швидкості утворення N_2O і NO. Дослідження на розробленому каталізаторі показали, що відповідно до порядків реакцій, при збільшенні концентрації NH_3 збільшується селективність по N_2 і знижується селективність по N_2O і NO.

З температурних залежностей швидкостей реакцій на Mn-Ni-Bi-Li-O каталізаторі визначено енергії активації: 89,7 кДж/моль ($NH_3 \rightarrow N_2O$), 76,3 кДж/моль ($NH_3 \rightarrow N_2$), 96,3 кДж/моль ($NH_3 \rightarrow NO$). Оскільки енергії активації утворення N_2O і NO перевищують енергії активації утворення N_2 , то спостерігається зростання селективності по N_2O із підвищенням температури. Збільшення концентрації кисню приводить до росту швидкості окиснення аміаку. При цьому швидкості утворення N_2 і N_2O збільшуються, а швидкість утворення NO знижується, що приводить до збільшення селективності по N_2O . Збільшення концентрації аміаку, у свою чергу, приводить до росту швидкості його окиснення. Швидкість утворення N_2 збільшується різкіше, ніж швидкість утворення закису азоту, що приводить до зниження селективності по N_2O . Збільшення концентрації води приводить до зниження загальної швидкості окиснення аміаку, при цьому вода зменшує більшою мірою швидкість утворення азоту, ніж закису азоту. Співвідношення швидкостей обумовлює ріст селективності по закису азоту з ростом концентрації води. Оскільки з ростом конверсії аміаку концентрація аміаку зменшується, а води – збільшується, це сприяє росту селективності по N_2O на розробленому каталізаторі Mn-Ni-Bi-Li-O.

Рис. 3. Залежність селективності каталізатору Mn-Ni-Bi-Li-O а) від температури: 1 – надлишок O_2 , 2 – надлишок NH_3 ; б) від концентрації NH_3 в суміші, в) від концентрації O_2 в суміші; г) від концентрації в суміші води, 1 – 610 К, 2 – 600 К, 3 – 590 К; д) залежність селективності по N_2O від часу контактування, (-) – модель, (•) – експеримент; є) залежність ступеня перетворення до N_2O від лінійної швидкості: 1 – надлишок O_2 , 2 – надлишок NH_3 .

Розроблений каталізатор характеризується високою активністю, при $T = 590 \div 610$ К ступінь перетворення по аміаку складає $99,4 \div 99,6\%$. Визначено умови, при яких на розробленому каталізатору Mn-Ni-Bi-Li-O досягається максимальна селективність по цільовому продукту N_2O ($92,5 \div 93,5\%$) і мінімальна по NO ($0,1 \div 0,2\%$): надлишок O_2 , $C(H_2O) \sim 25$ об. % в газовій фазі, $T = 600 \div 610$ К, час контактування 1,2 с. Селективність по N_2O майже не залежить від загального тиску в межах $0,2 \div 0,6$ МПа.

Запропоновано і розроблено трубчастий реактор одержання закису азоту низькотемпературним окисненням аміаку, випробувано в лабораторних умовах; розроблено математичну модель, що дозволяє розрахувати теплові потоки трубчастого реактору, кількість трубок, технологічні параметри процесу. Отримані результати дали можливість рекомендувати розроблену конструкцію для дослідно-промислових випробувань.

В п'ятому розділі представлені результати дослідження по зменшенню концентрації N_2O у викидних газах азотно-кислотних установок, розробки можливих шляхів скорочення утворення N_2O як побічного продукту по всій технологічній лінії виробництва HNO_3 . Дослідження утворення N_2O в реакторі окиснення аміаку до NO на промислових платиноїдних каталізаторах показали, що підвищення тиску через високі навантаження по аміаку сприяє його накопиченню на поверхні каталізатора та взаємодії з NO з утворенням N_2O (рис. 4, а).

Рис. 4. Залежність ступеня перетворення до N_2O як побічного продукту при окисненні аміаку на МПГ: а) від тиску; б) від лінійної швидкості; в) від часу контакту; г) від температури на Pt-Rh каталізаторі; д) залежність концентрації N_2O від складу каталізатору.

З ростом температури на платиноїдних сітках утворення N_2O зменшується. При зміні температури від 860°C до 930°C об'ємна частка N_2O в нітрозних газах змінюється від 0,17 до 0,08 об. %. Зона знижених температур формується в центрі комірки сітчастого каталізатора, оскільки розмір комірки на кілька порядків перевищує розмір молекул реагуючих речовин. Температурний градієнт залежить від температури нитки та швидкості потоку. При високих температурах сітки у надлишку покриті киснем, і на них відбувається селективне окиснення NH_3 в NO за рахунок зменшення швидкості побічних реакцій. При малих часах контакту через високе навантаження по аміаку на каталізатор, створюються умови для адсорбції аміаку і його взаємодії з NO до N_2O . Підвищення часу контакту або збільшення числа контактних сіток зменшує напруженість каталізатора, і створюються умови для спрямування процесу у бік цільової реакції утворення NO . Вихід N_2O росте зі збільшенням лінійної швидкості до певної межі, а потім майже не змінюється. При збільшенні швидкості газу поліпшується тепло- і масообмін між газом і каталізатором, підвищується температурний градієнт від каталізатору до газової фази за рахунок зменшення діаметру високотемпературного шару, що оточує нитку каталізатору. Це приводить до перебігу побічних реакцій і утворенню більшої кількості N_2O . Встановлено, що у тканій сітки місця перетинів дроту екранують один одного, а у в'язаній сітки рівномірний розвиток поверхні дроту по всій довжині приводить до значного збільшення ефективності каталізатора і внаслідок цього зменшення утворення N_2O як побічного продукту.

Для підтримання високого виходу NO при веденні процесу під тиском і забезпечення мінімальних втрат NH_3 у вигляді оксиду N_2O , для вирівнювання концентрації NH_3 і швидкості газового потоку по перетину реактора необхідно здійснити реконструкцію змішувача NH_3 з повітрям і встановити в реакторі розподільник і детурбулізатор аміачно-повітряної суміші для зменшення турбулентних пульсацій; необхідно підтримувати лінійні швидкості ($2\div 4$ м/с), температури $880\div 920^\circ\text{C}$ і час контакту $(1,3\div 1,7)\cdot 10^{-4}$ с на платиноїдному каталізаторі, що знизить кількість N_2O до $450\div 550$ ppm ($\alpha_{\text{N}_2\text{O}}\sim 0,9\div 1,1$; $\sim 3,5\div 4,5$ кг N_2O /т HNO_3).

Установлена залежність концентрації закису азоту в нітрозних газах після реактору окиснення аміаку від змісту Rh і Pd у платиноїдному каталізаторі. Установлено, що N_2O утворюється при високотемпературному окисненні аміаку на Pt-Rh каталізаторі, в основному, у результаті побічної реакції між NH_3 та NO на перших по

ходу газу сітках каталізаторного пакету. Причина більшого утворення N_2O на Rh може бути пояснена більш сильним зв'язком NO з Rh, ніж з Pt. Зменшення швидкості десорбції з каталітичної поверхні після утворення збільшує ймовірність взаємодії NO з NH_3 до N_2O . Отримані нами дані корелюють із літературними, згідно з якими піки температур утворення N_2 , N_2O , NO на платині відрізняються на кілька сотень градусів, для родію піки температур утворення N_2 і NO частково перекриваються піком утворення N_2O . Оскільки при температурі каталізу PtO_2 і RhO – леткі, а Rh_2O_3 – ні, то Pt-Rh каталізатор в процесі роботи деградує, і внаслідок виносу платини на поверхню каталізатору виходить родій, що сприяє перебігу реакції утворення N_2O . Порівняльні дослідження вмісту компонентів сплаву сіток і шламу, відібраного з різних місць його осідання в промислових умовах, показали, що в шлам платини в 4–5 разів більше відносно родію, ніж у вихідному сплаві сіток.

Дослідження показали, що після сіток, що містять Pd, концентрація N_2O в газі менше і зменшується з ростом концентрації Pd в сплаві. Паладій сприяє розкладанню N_2O до N_2 і адсорбованого кисню, який гальмує адсорбцію N_2O . В присутності NH_3 атоми адсорбованого кисню не перешкоджають подальшій дисоціації N_2O , тому варто сітки, що містять Pd, розташовувати в каталізаторному пакеті першими по ходу газу, де вміст NH_3 в реакційній суміші ще високий. Це дозволяє при оптимальних технологічних параметрах зменшити концентрацію N_2O після реактору високотемпературного окиснення аміаку до 200÷300 ppm ($\sim 1,3 \div 2,0$ кг N_2O /т HNO_3).

Дослідження, що проведено на оксидних каталізаторах, показали, що на оксиді кобальту при досить високій активності по NO, продукується набагато менша кількість N_2O як побічного продукту, порівняно з іншими каталізаторами, але Co_3O_4 через невисоку термостійкість не використовується як каталізатор високотемпературного окиснення аміаку. Додавання термостійкого і кислотостійкого ZrO_2 , а також промоторів та структуроутворюючих добавок дозволили розробити термостабільний і стійкий до термоударів каталізатор $Co-Zr-Cr-Li-O$, з високою селективністю по NO і, у порівнянні з іншими каталізаторами, як оксидними, так і на основі металів платинової групи, мінімальною селективністю по N_2O (рис. 1).

На основі проведених досліджень запропоновано двоступеневу систему (8 платиноїдних сіток, з Pd-вмісними сітками першими по ходу газу, та шар 120÷150 мм каталізатору $Co-Zr-Cr-Li-O$), що дозволила при оптимальних технологічних параметрах, зменшити вихід N_2O на 20÷30 % ($\alpha_{N_2O} \sim 0,15 \div 0,2\%$, $\alpha_{NO} \sim 95,0 \div 96\%$, 1123 K). Розроблено двошарову оксидну каталізаторну систему – $Co-Zr-Cr-Li-O$ каталізатор (I шар) та $Fe-Zr-Mn-Bi-O$ (II шар), яка згідно результатам лабораторних досліджень дозволила знизити $C(N_2O)$ до 100÷150 ppm.

Компонентами шкідливих викидів у виробництві нітратної кислоти, що має технологічну схему без рециклу, є нітроген (II, IV) оксиди, сумарну концентрацію яких позначають NO_x , і закис азоту. Економічна ефективність очищення викидних газів від NO_x селективним відновленням визначається кількістю газу-відновлювачу, а також вартістю каталізатору. У сучасних агрегатах УКЛ-7 для очищення від нітроген (II, IV) оксидів аміаком застосовуються алюмо-ванадієві каталізатори АОК-78-55М, АВК-10М. Після реактора в очищених газах вміст NO_x не може перевищувати 0,005 об. %, а аміаку – 0,015 об. %. Згідно із промисловими даними вміст N_2O у неочищеному та в очищеному газі після реактора низькотемпературного каталітичного

очищення майже однаковий, іноді навіть вищий, ніж до очищення. Лабораторні дослідження показали, що при різних температурах і кількостях аміаку, що подається на відновлення, ванадійовмісні промислові каталізатори АОК-48-55, АВК-10, АПК-2 можуть як відновлювати, так і продукувати нітроген (I, II, IV) оксиди. Кількість N_2O , що утворюється, зростає зі збільшенням вмісту ванадію в каталізаторі. З огляду на те, що на жодному промисловому низькотемпературному каталізаторі, що застосовується у реакторі каталітичного очищення, розкладання N_2O не відбувається, проведено дослідження з розробки ефективного каталізатору відновлення N_2O у викидних газах при збереженні норм по аміаку та NO_x . На основі випробування дев'яти дво- і трикомпонентних композицій на основі найбільш активних оксидів Fe, Co, Cr, Mg розроблено і випробувано у лабораторних та напівпромислових умовах ефективний оксидний каталізатор Fe-Cr-Co-Mg-O, визначено умови, при яких селективність максимальна, і запропонована технологія виготовлення у вигляді блоків стільникової структури.

Дослідження залежності ступеня відновлення N_2O аміаком від температури на розробленому Fe-Cr-Co-Mg-O каталізаторі при різній об'ємній швидкості показали високий ступінь очищення від N_2O ($\beta_{N_2O} \sim 95\%$) при об'ємній швидкості $10\,000\text{ год}^{-1}$ і 270°C . При нестачі NH_3 сумарний ступінь відновлення NO_x невисокий, зі збільшенням співвідношення $NH_3:NO_x$ він зростає, та при $NH_3:NO_x = 1,2 \div 1,4$ і $T = 270^\circ\text{C}$ досягає $94 \div 97\%$. Ступінь очищення 97% забезпечує норму по NO_x на рівні $0,005\text{ об. \%}$. Верхня границя залежить від того, на скільки надлишки аміаку прореагують із киснем або нітроген оксидами.

Результати досліджень залежності концентрації N_2O на виході від температури при різних співвідношеннях $NH_3:NO_x$, що наведені на рис. 5, показують, що при оптимальних температурі та співвідношенні $NH_3:NO_x$ концентрація N_2O на розробленому каталізаторі мінімальна. При знижених співвідношеннях можливо як відновлення N_2O (при $230\text{--}270^\circ\text{C}$), так і його утворення. При підвищених співвідношеннях переважає утворення N_2O при всіх досліджених температурах.

Рис. 5. Залежність залишкового вмісту N_2O (C_{N_2O}): а) на каталізаторі Fe-Cr-Co-Mg-O (---) та промисловому АВК-10М (—) від температури. Каталізатор Fe-Cr-Co-Mg-O: залежність C_{N_2O} б) від температури при різному вмісті O_2 у суміші; в) від об'ємної швидкості; залежність ступеня відновлення NO_x ; г) від $NH_3:NO_x$; д) від об'ємної швидкості; е) від температури при різному вмісті O_2 .

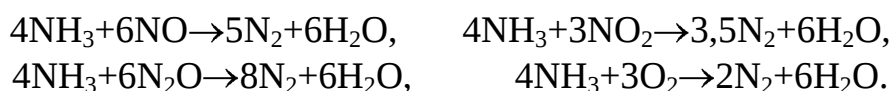
Проведено дослідження процесу відновлення N_2O аміаком залежно від температури на Fe-Cr-Co-Mg-O каталізаторі при різному вмісті O_2 , оскільки викидний газ після абсорбційної колони в агрегатах УКЛ-7 містить від $2,5$ до $2,8\text{ об. \% } O_2$. При збільшенні вмісту O_2 в суміші від $0,25$ до $6,0\text{ об. \%}$ концентрація N_2O у суміші зростає повільно до 350°C , а різко починає зростати при підвищенні температури більше 350°C при всіх досліджених співвідношеннях (рис. 5). Підвищення концентрації кисню в реакційній суміші від $0,1$ до $3,0\text{ об. \%}$ збільшує ступінь відновлення NO , в присутності O_2 концентрація N_2O зменшується з ростом концентрації кисню, при постійній концентрації кисню – зростає з ростом температури. Підвищення співвідношення $NH_3 : NO_x$ від $0,8$ до $2,0$ підвищує максимальний ступінь відновлення NO_x , але супроводжується збільшення концентрації N_2O , незалежно від концентрації O_2 в

реакційній суміші. Підвищення швидкості газу від 7 000 до 64 000 год⁻¹ знижує максимальний ступінь відновлення NO_x від 97% до 60%, але знижує концентрацію N₂O на виході незалежно від концентрації O₂ в реакційній суміші (рис. 5). Запропоновані умови проведення процесу відновлення аміаком: 230÷270°C, об'ємна швидкість 10 000 год.⁻¹, NH₃:(NO_x + N₂O) ~ 1,25.

Проведені фізико-хімічні дослідження показали, що розроблені каталізатори до й після роботи являють собою тверді розчини на основі Fe₂O₃·Cr₂O₃, FeO·MgO і Fe₂O₃·MgO. Ресурсні дослідження показали високу стабільність розробленої композиції; при роботі на дослідно-промисловій установці протягом двох місяців істотних змін хімічного та фазового складу не спостерігалось (табл. 3).

Таблиця 3. Характеристики Fe-Cr-Co-Mg-O каталізатору до и після роботи

На основі сукупності експериментальних результатів запропоновано кінетичну схему механізму відновлення нітроген оксидів на Fe-Cr-Co-Mg-O каталізаторі. Розроблено кінетичну й математичну модель процесу селективного відновлення NO_x, включаючи N₂O, аміаком, комп'ютерну програму розрахунку реакційних об'ємів для каталізаторів відновлення залежно від продуктивності агрегатів виробництва HNO₃. При вивченні впливу кінетичних параметрів на процес відновлення нітроген оксидів аміаком встановлено, що процес перебігає по маршрутах:



Для математичного опису процесу застосовувалася модель ідеального витіснення по газовій фазі з використанням рівнянь матеріального балансу по NH₃, N₂, N₂O з урахуванням процесів перенесення. Концентрація речовин на поверхні оксидного каталізатору визначалася з системи рівнянь, що описують процес на пористій поверхні каталізатора в стаціонарних умовах, аналогічних приведеним в розділі 3. Для опису кінетики процесу селективного каталітичного відновлення (NO_x + N₂O) використовувалася система рівнянь: $dC_i/d\tau = \sum_i \sum_j w_j$, де $i = 1, 2 \dots n$; n – число реагентів, що беруть участь в реакції (NH₃, NO, NO₂, N₂O, O₂, N₂, H₂O); $j = 1, 2 \dots l$; l – число реакцій; C_i – концентрація i -го компонента; w_j – швидкість j -ої реакції ($w_j = dC_i / d\tau$).

В результаті вирішення системи рівнянь:

де m_i – порядок реакції по даному компоненту, були отримані функціональні залежності, що дозволили визначити константи швидкості, енергії активації і порядки реакцій по кожному компоненту. На підставі розробленої математичної моделі розраховано ступені конверсії N₂O і NH₃ при різному співвідношенні NH₃:N₂O і різних температурах. На рис. 6 приведена залежність ступеня відновлення NO_x аміаком від температури на запропонованому каталізаторі. Зіставлення експериментальних і розрахункових даних показало добру збіжність. Моделювання, що проведено в рамках запропонованої схеми, дає кількісний опис процесу, запропонований механізм адекватно описує експериментальні результати.

Рис. 6. Залежність а) ступеня конверсії від часу контакту (модель); б) ступеня відновлення NO_x аміаком від температури, в) схема двоступінчастої очистки від нітроген (I, II, IV) оксидів.

Розроблено технологію виготовлення Fe-Cr-Co-Mg-O каталізатора у вигляді блоків стільникової структури. Запропоновано схему двоступінчастої очистки викидних газів азотнокислотних виробництв від нітроген оксидів ($\text{N}_2\text{O} + \text{NO}_x$), що наведено на рис.6, в.

В шостому розділі наведені дані по практичному використанню результатів дисертаційної роботи. Аналіз даних розподілу температур газового потоку по перетину промислового реактору показав на просторову неоднорідність концентрації аміаку і, як наслідок, флуктуацію температур по перетину сіток і підвищення швидкості утворення побічних продуктів N_2 і N_2O . Одночасно турбулентні пульсації приводять до збільшення втрат платини. Для вирівнювання газового потоку по перетину реактору окиснення аміаку, застосування інтенсивних методів ведення процесу в промислових реакційних об'ємах вивчено аеродинаміку газового потоку, проведено теоретичні дослідження і випробування каталітичних елементів різної форми для розробки оптимальної конструкції реактору і каталітичного елементу. Порівняльні дослідження різних форм розташування каталітичного елементу (горизонтальної, конічної

(розробленої в НТУ "ХПІ", 1985 р.) та у вигляді параболоїду обертання) показали переваги параболоїдної форми. Проведено промислові випробування реактору в агрегаті виробництва нітратної кислоти під тиском 0,716 МПа з параболоїдною формою каталітичного елемента (рис. 7) із 6 платиноїдними сітками (замість 12 сіток за проектом), розташованих на спеціально розробленій конструкції пристрою у вигляді об'ємного колосникового елемента, що підтримує платиноїдний каталізатор, спеціального розподільного пристрою для рівномірної подачі аміачно-повітряної суміші (АПС) на платиноїдний каталізатор. На основі математичних розрахунків та аеродинамічних випробувань передано рекомендації із проектування й виготовлення запропонованої конструкції. Впровадження такої конструкції на всіх агрегатах HNO_3 на ВАТ "Азот" (м. Черкаси) – підтримуючого пристрою зі зміною конфігурації каталітичного пакета та конструкції розподільного пристрою для подачі АПС на каталізатор привело (табл. 3) до зменшення гідравлічного опору в реакторі через зменшення лінійної швидкості газу з 4,5 до 3,2 м/с у результаті збільшення каталітичної поверхні в 1,5 рази, що дало можливість збільшити ступінь конверсії на $0,5 \div 1,5\%$, знизити безповоротні втрати МПГ з 0,165 г/т (по проекту) до 0,104 г/т.

Рис. 7. Конструкція реактору с параболоїдними сітками: 1 – вхід АПС, 2 – кільцева гратниця; 3, 6, 10 – розподільний пристрій, 4 – сітки МПГ, 5 – корпус реактору, 7 – конічні колосники, 8 – фланцеве з'єднання, 9 – оглядові вікна.

Вкладення МПГ при разовому завантаженні каталізатора зменшилися з 21,0 до 17,5 кг по розрахунковій специфікації при збереженні основних експлуатаційних характеристик. Опір системи знизився в 1,5 рази. Скоротилося споживання жароміцної сталі для виготовлення пристрою для підтримки платиноїдних сіток з 850 кг

(за проектом) до 160 кг.

Таблиця 3. Показники роботи реакторів з різною формою каталітичних елементів

Реконструкція змішувача NH_3 з повітрям, установка розподільника і детурбулізатору дозволили вирівняти концентрації в газовому потоці перед пакетом каталізаторних сіток, середню швидкість і інтенсивність турбулентних пульсацій АПС, що дозволило підвищити ступінь конверсії до NO і зменшити передкатализ до N_2 і N_2O .

Застосування замість повітря технічного кисню для окиснення NH_3 є ефективним, оскільки значно скорочуються витрати енергії на транспортування газу внаслідок зменшення його об'ємів по всій технологічній лінії виробництва; дає можливість отримувати концентрований нітрозний газ, зростає швидкість окиснення NO в NO_2 . Проведено лабораторні дослідження процесу окиснення аміаку киснем в трубчастому реакторі, встановлено технологічні параметри, при яких ступінь перетворення до $\alpha_{\text{NO}} = 96\div 97\%$ при мінімальній кількості N_2O , побудовано модель процесу і комп'ютерну програму для розрахунку кількості трубок, теплових потоків трубчастої частини, технологічних параметрів процесу із використанням двошарового оксидного каталізатору (в трубках Co-Zr-Cr-Li-O ; в корзині – Zr-Fe-Mn-Bi-O). Результати порівняльних досліджень на різних каталізаторах показали високий ступінь перетворення до NO на двошаровому оксидному каталізаторі при мінімальному утворенні N_2O , що дозволило рекомендувати розроблену конструкцію для дослідно-промислових випробувань. Розроблену на підставі проведених досліджень технологію одержання концентрованого NO захищено патентом.

Запропоновано технологічну схему (рис. 8) одержання N_2O з високою одиничною потужністю низькотемпературним окисненням NH_3 технічним O_2 та повітрям, з високими техніко-економічними показниками, екологічною безпекою, високим виходом і якістю цільового продукту, що дозволяє одержувати газоподібний або рідкий N_2O високої чистоти. Аміак, що пройшов аміачний випарник (1), і повітря (або O_2 не менше 95%) стискають (0,25 МПа), очищають в фільтрах (1, 2), змішують в змішувачі (3), розташованому в контактному вузлі окиснення NH_3 , подаються в трубчатий реактор (4). В міжтрубний простір реактору подається теплоносії (конденсат або азот) для підігріву суміші під час пуску установки або відводу тепла реакції.

Рис. 8. Принципова схема одержання N_2O : 1 – аміачний випарник; 2 – блок розділення повітря; 3, 3а – змішувачі; 4 – трубчастий реактор; 5 – реактор каталітичного очищення; 6 – теплообмінник; 7 – холодильник-конденсатор-сепаратор; 8 – ємність для зберігання $\text{N}_2\text{O}(\text{r})$; 9 – компресор; 10, 11 – холодильники-конденсатори; 12 – вузол видалення інертних газів; 13 – збірник $\text{N}_2\text{O}(\text{p})$.

Реакційна суміш (N_2O , H_2O , N_2 , NH_3 , O_2) поступає на I шар оксидного каталізатору (де $\alpha_{\text{N}_2\text{O}} = 92,0\text{--}93,0\%$), потім на II шар, загальна ступінь конверсії досягає 99,5%. Суміш, що виходить із реактору і містить 0,3–0,5% NO_x , подається в реактор селективної очистки (5) від NO_x , теплообмінник (6) і холодильник-конденсатор-сепаратор (7) для видалення H_2O . В ємності (8) накопичується газоподібний N_2O . Осушений та очищений від NO_x газ стискається в компресорі (9) і направляється в два апарата (10, 11) глибокої очистки від домішок (NH_3 , NO_x). Після видалення іне-

ртних газів (12) рідкий або газоподібний N_2O направляється споживачу. Визначено технологічні параметри, що забезпечують високий вихід закису азоту: $T = 600 \div 610$ К, лінійна швидкість газу $v = 2,5 \div 4,0$ м/с, $NH_3:O_2 = 1,0 \div 1,2$. Цільовий продукт містить (після видалення аміаку, води та селективної очистки) $N_2O - 94\%$, $O_2 - 0,5 \div 0,7\%$, $N_2 - 5 \div 6\%$, $C(NO_x) < 25$ ppm, $C(NH_3) < 5$ ppm.

На підставі одержаних результатів видані УкрДІАПу (м. Дніпродзержинськ) принципи та компонувальні рішення для напівпромислової установки одержання N_2O як цільового продукту.

Запропоновано енергозберігаючу технологію HNO_3 в циркуляційному контурі із застосуванням технічного кисню з високим ступенем окиснення нітрозного газу, що інтенсифікує процеси кислотоутворення, підвищує концентрацію HNO_3 до 60–62 мас. %, знижує загальну кількість викидних газів в 8–10 разів та зменшує в них вміст NO_x до 0,005–0,006 об. %, а вміст $N_2O - 3,33$ кг до 0,67 кг N_2O /т HNO_3 , зменшує енерговитрати за рахунок зменшення кількості N_2 в рециклі.

Запропоновано та розроблено технологічні основи інтенсифікації агрегату неконцентрованої нітратної кислоти під тиском 0,716 МПа, які дозволять підвищити ефективність роботи агрегату та знизити витрати на очистку викидних газів від нітроген (I, II, IV) оксидів. Розроблені технологічні схеми захищені патентами.

У **додатках** наведено методики досліджень і експериментальні установки, акти впровадження науково-технічних розробок, акти та протоколи використання результатів науково-дослідних робіт.

ВИСНОВКИ

У дисертації наведене теоретичне узагальнення і нове вирішення наукової проблеми створення наукових основ каталітичних процесів окиснення аміаку до NO і N_2O , розробки нового покоління каталізаторів і їх технологій, обґрунтування оптимальних технологічних режимів і реакторів для їхнього здійснення, інтенсифікації технології нітратної кислоти.

1. Запропоновано три- і чотирикомпонентні цирконійвмісні оксидні системи з модифікуючими добавками як каталізatori окиснення аміаку до нітроген (II) оксиду. Установлено зв'язок між складом, структурою та морфологією поверхні і функціональними властивостями каталізаторів. Розроблено термостійкі і високоселективні каталізatori складу $Co-Zr-Cr-Li-O$ та $Fe-Zr-Mn-Bi-O$, вивчено динаміку зміни фазового складу та структури в процесі експлуатації. Досліджено кінетику, обґрунтовано механізм і побудовано математичну модель окиснення аміаку для двошарового оксидного каталізатора, що дозволяє розрахувати висоту шарів і технологічні умови для досягнення високого виходу NO .

2. Виявлено вплив реакційного середовища на формування активної каталітичної структури та динаміки зміни структури і фазового складу каталізаторів. Встановлено, що ZrO_2 стабілізує структуру і підвищує термостійкість ферум (III) оксиду, перешкоджаючи спіканню і зменшенню питомої поверхні. Обґрунтовано асоціативний механізм реакції окиснення аміаку киснем на залізо-цирконієвих каталізаторах, встановлено, що кисень адсорбується в двох станах з приблизно рівним заповненням і енергією активації десорбції 163 кДж/моль і 226 кДж/моль на розкиснених ділянках поверхні, визначено їх розподіл і експоненційну залежність швидкості роз-

киснення від температури. Створено математичну модель поверхневого шару катализатора, що здатна прогнозувати зміну активності і селективності під впливом реакційного середовища.

3. Обґрунтовано фізико-хімічні основи структурно-кінетичного модифікування оксидних цирконійвмісних каталізаторних шихт на стадіях виготовлення оксидних каталізаторів методом екструзії для окиснення аміаку до NO та N_2O . Визначено реологічні параметри модифікованих цирконійвмісних пластичних мас, розроблено новий склад та технологію блокових каталізаторів стільникової структури. Запропоновано математичний опис основних стадій приготування каталізаторів, що дозволяє прогнозувати необхідний комплекс експлуатаційних характеристик.

4. Встановлено особливості утворення та розподілу нітроген (I) оксиду в технологічних потоках виробництва неконцентрованої HNO_3 . Вперше встановлена кореляція між кількістю Pd та Rh в промисловому каталізаторі на основі металів платинової групи (МПП) та утворенням N_2O в реакції окиснення аміаку, визначені технологічні параметри і створено двоступінчасту каталітичну систему, що складається з пакета сіток на основі МПП і шару розробленого нового каталізатору Co-Zr-Cr-Li-O. Розроблені технологічні рішення дозволили мінімізувати кількість N_2O у викидних газах.

5. З урахуванням механізму, фізико-хімічних властивостей компонентів реакційної суміші, процесів тепло- і масопереносу та кінетики розроблено математичну модель процесу окиснення аміаку на оксидних каталізаторах, яка дозволяє розрахувати реактор окиснення аміаку в широкому інтервалі зміни технологічних параметрів і прогнозувати кількість потужного парникового газу – нітроген (I) оксиду, що утворюється як побічний продукт при високотемпературному окисненні аміаку.

6. Розвинуто фізико-хімічні основи каталітичного окиснення аміаку киснем при лінійних швидкостях, що перевищують швидкості поширення полум'я, для запобігання вибуху газової суміші, визначено технологічні параметри процесу, запропоновано кінетичні закономірності, що дозволили розрахувати і розробити трубчастий реактор із використанням створеного двошарового оксидного каталізатору, який забезпечує високий вихід NO при мінімальному утворенню N_2O .

7. Розроблено активний каталізатор Fe-Cr-Co-Mg-O для низькотемпературного селективного відновлення нітроген оксидів аміаком, встановлено технологічні параметри, що забезпечують ступінь очищення від N_2O на рівні 95,0–96,0%. На основі теоретичних і експериментальних досліджень фізико-хімічних властивостей, структури і фазового складу каталітичної системи розроблено технологію каталізаторів з високими техніко-економічними показниками. Створено кінетичну модель процесу селективного відновлення аміаком нітроген (I, II, IV) оксидів, визначені константи швидкостей, енергії активації, розраховані реакційні об'єми.

8. Запропоновано та розроблено активну та селективну багатокомпонентну каталітичну систему Mn-Ni-Bi-Li-O для низькотемпературного окиснення аміаку до N_2O із використанням принципу нестехіометричності по кисню в оксидах металів. Визначені фізико-хімічні властивості, структура і фазовий склад розробленого каталізатору, який забезпечує вихід N_2O 93÷94%. Створено математичну модель процесу одержання закису азоту низькотемпературним окисненням аміаку на оксидних каталізаторах і розроблена комп'ютерна програма, що дозволяє розрахувати процес у широкому інтервалі технологічних параметрів. Запропоновано та розроблено багатофункці-

ональний каталітичний реактор одержання закису азоту низькотемпературним окисненням аміаку з поліпшеною гідродинамікою розподілу газових потоків і інтенсивним масообміном між фазами і визначені оптимальні технологічні параметри процесу.

9. Запропоновано конструкцію реактора високотемпературного окиснення аміаку в технології нітратної кислоти з об'ємним каталітичним елементом у вигляді параболоїду, розташованим на спеціально розробленому підтримуючому пристрої у вигляді об'ємного колосникового елемента. Розроблено розподільну систему для рівномірної подачі аміачно-повітряної суміші на каталізатор. Впровадження такої конструкції на ВАТ „Азот” (м. Черкаси) дозволило зменшити лінійну швидкість газу, гідравлічний опір, збільшити каталітичну поверхню в 1,5 рази, що дало можливість збільшити ступінь конверсії на $0,5 \div 1,5\%$ і знизити вкладення та безповоротні втрати металів платинової групи.

10. Запропоновано енергозберігаючу технологію нітратної кислоти в циркуляційному контурі із застосуванням технічного кисню з високим ступенем окиснення нітрозного газу, що інтенсифікує процеси кислотоутворення, підвищує концентрацію HNO_3 до 60–62 мас. %, знижує загальну кількість викидних газів в 8–10 разів та зменшує в них вміст NO_x до 0,005–0,006 об. %, а вміст N_2O – до 50–100 ppm, зменшує енерговитрати за рахунок зменшення кількості N_2 в рециклі. Розроблена технологія одержання концентрованого NO . Запропоновані технологічні основи інтенсифікації агрегату неконцентрованої нітратної кислоти під тиском 0,716 МПа, які дозволять підвищити ефективність роботи агрегату та знизити витрати на очистку викидних газів від нітроген (I, II, IV) оксидів. Розроблені технологічні схеми захищені патентами.

11. Створено технологічну схему одержання N_2O з високою одиничною потужністю низькотемпературним окисненням аміаку технічним киснем та повітрям, що характеризується високими техніко-економічними показниками, екологічною безпекою, високим виходом і якістю цільового продукту, що дозволяє одержувати газоподібний або рідкий N_2O високої чистоти. Цільовий продукт містить (після видалення аміаку, води та селективної очистки) N_2O – 94%, O_2 – $0,5 \div 0,7\%$, N_2 – $5 \div 6\%$, $\text{C}(\text{NO}_x) < 25$ ppm, $\text{C}(\text{NH}_3) < 5$ ppm.

12. Економічні ефекти від запропонованих у дисертаційній роботі технологічних рішень становлять:

- очікуваний економічний ефект від впровадження розробленої двоступінчастої каталітичної системи складе 451 025 у.о. (ціни 2008 р.).

- отриманий економічний ефект від впровадження розробленої конструкції об'ємного каталітичного елемента на основі металів платинової групи у вигляді параболоїду обертання в агрегатах УКЛ-7 у виробництві нітратної кислоти на ВАТ "Азот" (м. Черкаси) склав 156 850 у.о. (ціни 2005 р.).

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Близнюк О.Н. Окисление аммиака техническим кислородом / В.Н. Черкашин, О.Н. Близнюк // Каталитические и массообменные процессы под давлением, под ред. А.Я. Лобойко – Харьков : Основа, 1993. – С. 34–46.

Здобувачем проведено лабораторні дослідження, аналіз та узагальнення результатів, розрахунки на основі математичної моделі, обґрунтовані основні напрям-

ки інтенсифікації технології нітратної кислоти використанням технічного кисню.

2. Близнюк О.Н. Каталитическое окисление аммиака кислородом / Ткачук Н.М., Близнюк О.Н., Губа Н.В. // Журнал прикладной химии. – Санкт-Петербург, 1993. – Т. 66, № 3 – С. 445–448.

Здобувачем проведені експериментальні дослідження впливу технологічних умов на конверсію аміаку та аналіз результатів.

3. Близнюк О.Н. К вопросу о квантовой природе гетерогенного катализа / Черный В.Ф., Близнюк О.Н., Караваев М.М. // Химия и химическая технология. – Иваново : ИГХТА, 1995. – Т. 38, вып. 5. – С. 445–448.

Здобувачем узагальнено результати досліджень та сформульовано висновки.

4. Близнюк О.Н. Энергетика гетерогенно-каталитического процесса с позиций квантовой электроники / Черный В.Ф., Близнюк О.Н. // Химия и химическая технология. – Иваново : ИГХТА, 1997. – Т. 40, вып. 6 – С. 28–32.

Здобувачем проведено аналіз можливих шляхів активації часток, що реагують в каталізаторній зоні, дослідження зразків каталізаторів Co_3O_4 та ZrO_2 на ІКС.

5. Близнюк О.Н. Теоретическое обоснование форм расположения катализаторных сеток в контактных аппаратах окисления аммиака / Близнюк О.Н. // Вестник Харьковского государственного политехнического университета. – Харьков : Вища школа, 1998. – № 2 – С. 153–165.

6. Близнюк О.Н. К вопросу оптимальной конструкции катализаторных сеток в контактных аппаратах окисления аммиака / Близнюк О.Н. // Вестник Харьковского государственного политехнического университета. – Харьков : Вища школа, 1998. – № 3. – С. 167–171.

7. Близнюк О.Н. О температурном режиме каталитического окисления аммиачно-воздушных и аммиачно-кислородных смесей / Борисова Р.Г., Самойленко С.И., Близнюк О.Н. // Химия и химическая технология. – Иваново : ИГХТА, 1998. – Т. 41, № 1. – С. 130–132.

Здобувачем проведені термодинамічні розрахунки та сформульовані висновки щодо визначення температурного режиму процесу.

8. Близнюк О.Н. Разработка технологии азотной кислоты в замкнутой циркуляционной системе / Близнюк О.Н., Савенков А.С., Эверсков И.Г. // Сборник трудов ХГПУ "Информационные технологии: наука, техника, технология, здоровье". – Харьков : ХГПУ, 1998. – вып. 6, № 43. – С. 249–251.

Здобувачем узагальнено результати досліджень та запропоновано технологію.

9. Близнюк О.Н. Применение кислорода для окисления воздушно-аммиачной смеси в контактном производстве азотной кислоты / Близнюк О.Н. // Вестник Харьковского государственного политехнического университета. – Харьков : Вища школа, 1999. – вып. 90. – С. 99–102.

10. Близнюк О.Н. Исследование аэродинамических характеристик реактора каталитического окисления аммиака с объемным расположением каталитических элементов / Близнюк О.Н. // Інтегровані технології та енергозбереження. – Харків : ХДПУ, 2000. – № 1 – С. 79–83.

11. Близнюк О.Н. О фотонном эффекте в гетерогенном катализе / Близнюк О.Н., Черный В.Ф., Литвиненко О.А. // Вісник Харківського державного політехнічного університету. – Харків : ХДПУ, 2000. – вип. 123. – С. 35–39.

Здобувачем проведено аналіз втрат платини при окисненні аміаку до нітроген (II) оксиду в залежності від технологічних умов.

12. Близнюк О.Н. Разработка нового способа получения медицинской закиси азота / Близнюк О.Н. // Интегрированные технологии та энергосбережения. – Харьков : ХДПУ, 2000. – № 2. – С. 68–72.

13. Близнюк О.Н. Дослідження окисної стільникової системи в каталітичному процесі технології концентрованих оксидів азоту / Близнюк О.Н., Савенков А.С., Співаков А.В. // Праці Одеського політехнічного університету. – Одеса : ОДПУ, 2001. – вип. 3 (15). – С. 264–267.

Здобувачем запропоновано склад каталізатору, визначено оптимальні технологічні умови його роботи.

14. Близнюк О.Н. Исследования кинетики окислительных процессов на поверхности железоокисных катализаторов / [Близнюк О.Н., Противень И.Н., Савенков А.С., Ратушная Л.Н.] // Вісник НТУ "ХПІ". – Харків : НТУ "ХПІ", 2001. – № 23. – С. 54–57.

Здобувачем визначені кінетичні параметри процесу десорбції на цирконій-залізнму каталізаторі, сформульовано висновки.

15. Близнюк О.Н. Разработка катализаторов для высокотемпературного окислительно-восстановительного катализа / [Савенков А.С., Ванчуриh В.И., Близнюк О.Н., Ратушная А.М.] // Вісник НТУ "ХПІ". – Харків : НТУ "ХПІ", 2002. – № 2. – С. 113–116.

Здобувачем визначені реологічні властивості цирконій-залісної каталізаторної шихти на основі експерименту та запропонованої математичної моделі, узагальнені та інтерпретовані результати досліджень.

16. Близнюк О.Н. Газораспределительное устройство для реактора окисления аммиака / Близнюк О.Н., Савенков А.С., Спиваков А.В. // Интегрированные технологии та энергосбережения. – Харків : НТУ "ХПІ", 2002. – № 4. – С. 96–100.

Здобувачем проведені теоретичні та експериментальні дослідження шляхів зменшення неоднорідностей газорозподілу по перерізу нерухомого зернистого шару, розраховані оптимальні геометричні розміри газорозподільного пристрою.

17. Bliznjuk O.N. Production of nitrogen (I) oxide by low-temperature oxidation of ammonium / Bliznjuk O.N., Prezhdo V.V. // Polish Journal of Applied Chemistry. – Poland, Wydawnictwo PZWL, 2003. – V. 47, № 2. – P. 65–72.

Здобувачем запропонована селективна чотирьохкомпонентна оксидна каталізаторна система для низькотемпературного окиснення NH_3 до N_2O повітрям та технічним киснем, розроблені її оптимальний склад та технологія виготовлення, отримані кінетичні залежності від різних технологічних параметрів.

18. Близнюк О.Н. Технологические основы переработки концентрированных оксидов азота / Близнюк О.Н., Савенков А.С., Ратушная Л.Н. // Вісник НТУ "ХПІ". – Харків : НТУ "ХПІ", 2004. – № 14. – С. 3–6.

Здобувачем проведено аналіз та узагальнення експериментальних даних, запропоновано технологію переробки концентрованих нітроген оксидів.

19. Близнюк О.Н. Новая крупнотоннажная установка получения азотной кислоты / Близнюк О.Н., Савенков А.С., Огурцов А.Н. // Интегрированные технологии та энергосбережения. – Харків : НТУ "ХПІ", 2005. – № 4. – С. 29–35.

Здобувачем на підставі експериментальних даних запропоновано технологічну схему та визначені оптимальні параметри процесу.

20. Близняк О.Н. Исследование и разработка новой технологии получения оксида азота (I) – закиси азота / Близняк О.Н., Савенков А.С., Огурцов А.Н. // Вісник НТУ "ХПІ." – Харків : НТУ "ХПІ", 2005. – № 25 – С. 37–46.

Здобувачем проведено експериментальні дослідження та розроблено математичну модель, що дозволило запропонувати технологічну схему одержання N_2O низькотемпературним окисненням аміаку технічним киснем, яка характеризується високими техніко-економічними показниками, екологічною безпекою, високим виходом і якістю цільового продукту.

21. Bliznjuk O.N. Kinetic analysis of sample degradation progress curves / Ogurtsov A.N., Masalitina N.Yu., Bliznjuk O.N. // In : HASYLAB Jahresbericht 2005. – Hamburg : DESY, 2006. – P. 415–416.

Здобувачем проведено експериментальні дослідження та впроваджено нову математичну модель кінетичного аналізу експериментальних спектрів.

22. Близняк О.Н. К вопросу уменьшения выбросов закиси азота в производстве азотной кислоты / Близняк О.Н., Савенков А.С., Ратушная Л.Н. // Экология и промышленность – Харьков : УкрГНТЦ «Энергосталь», 2007. – № 3 (12). – С. 46–49.

Здобувачем розроблено технологічні рішення по зменшенню закису азоту у викидних газах азотнокислотних виробництв.

23. Близняк О.М. Окиснення аміаку. Дослідження каталізаторів на основі оксидів ZrO_2 , Fe_2O_3 , Bi_2O_3 / Близняк О.М., Савенков А.С. // Хімічна промисловість України. – Київ : АТ "ВНДІХІМПРОЕКТ", 2007. – № 4. – С. 9–13.

Здобувачем проведені лабораторні дослідження розроблених каталізаторів в широкому діапазоні технологічних параметрів, сформульовано висновки щодо вибору оптимальних технологічних параметрів.

24. Близняк О.Н. Эмиссия N_2O в атмосферу и уменьшение выбросов оксида азота (I) в азотнокислотных установках / Близняк О.Н., Савенков А.С., Ратушная Л.Н. // Экотехнологии и ресурсосбережение. – Київ : Інститут газу НАН України, 2008. – № 5 (81). – С. 65–68.

Здобувачем проведені дослідження впливу технологічних параметрів на утворення нітроген (I) оксиду по всіх технологічній лінії, узагальнено результати та сформульовано висновки щодо шляхів скорочення викидів N_2O в атмосферу.

25. Близняк О.Н. Кинетика процесса окисления аммиака на оксидных катализаторах / [Близняк О.Н., Савенков А.С., Яковишин В.А. Ушакова Н.М.] // Вісник НТУ "ХПІ". – Харків : НТУ "ХПІ". – 2008. – № 10. – С. 56–62.

Здобувачем проведено дослідження кінетичних закономірностей процесу, аналіз отриманих результатів, запропонована математична модель, що здатна прогнозувати кількість N_2O в залежності від технологічних параметрів.

26. Близняк О.М. Високотемпературне окиснення аміаку. Технологія оксидних каталізаторів / Близняк О.М., Савенков А.С. // Хімічна промисловість України – Київ : АТ "ВНДІХІМПРОЕКТ", 2008. – № 6. – С. 30–34.

Здобувачем визначені необхідні структурно-механічні властивості каталізаторної шихти, умови для їх забезпечення та запропоновано нову технологію цирконій-залізного каталізатору окислення аміаку.

27. Пат. 42973 А Україна, МПК⁷ С 01 В 21/40. Установа для виробництва азотної кислоти / [Савенков А.С., Туголуков О.В., Степанов В.А., Кулацкий М.С., Близнюк О.М., Спотарь В.П.] ; заявник і власник патенту Горлівське ВАТ "Концерн Стирол", НТУ "ХПІ". – № 2000095542 ; заявл. 27.09.2000 ; опубл. 15.11.2001, Бюл. № 10.

Здобувачем узагальнені результати експериментальних та теоретичних досліджень, обґрунтовані основні напрямки інтенсифікації технології нітратної кислоти, складено формулу та опис винаходу.

28. Пат. 52064 А Україна, МПК⁷ С 01 В 21/38, С01В21/40. Спосіб одержання азотної кислоти / [Близнюк О.М., Савенков А.С., Ратушна Л.М., Федорова А.В.] ; заявник і власник патенту НТУ "ХПІ". – № 2002020900 ; заявл. 05.02.2002 ; опубл. 16.12.2002, Бюл. № 12.

Здобувачем узагальнені результати експериментальних та теоретичних досліджень, обґрунтована нова технологія нітратної кислоти, сформульовано формулу винаходу.

29. Пат. 2203851 Российская Федерация С2 МКІ⁷ С 01 В 21/40 Установа для виробництва азотної кислоти / [Туголуков А.В., Савенков А.С., Спотарь В.П., Степанов В.А., Кулацкий Н.С., Близнюк О.Н.] ; заявитель и собственник патента ОАО "Стирол", НТУ "ХПІ". – № 2001102999 ; заявл. 01.02.2001 ; опубл. 10.05.2003, Бюл. № 13.

Здобувачем виконано експериментальні дослідження, проаналізовано результати, обґрунтовано формулу винаходу.

30. Пат. 65562, МПК⁷ С 01 В 21/24. Спосіб одержання концентрованого оксиду азоту (II) / Близнюк О.М., Савенков А.С., Литвиненко О.О. ; заявник і власник патенту НТУ "ХПІ". – № 99095252; заявл. 23.09.99, опубл. 15.04.04, Бюл. № 4.

Здобувачем розроблені фізико-хімічні та технологічні основи, кінетичні закономірності окиснення аміаку киснем, що стали основою для розробки нової технологічної схеми, сформульовано формулу винаходу.

31. Пат. 87611, Україна; МПК⁷ С 01 В 21/26, В 01 J 23/84, В 01 J 23/46. Каталізатор для другого ступеня окиснення аміаку / [Близнюк О.М., Савенков А.С., Ратушна Л.М., Склярів В.Л., Антонов О.М.] ; заявник і власник патенту НТУ "ХПІ". – № а 2008 00210; заявл. 4.01.2008, опубл. 10.07.2009, Бюл. № 13.

Здобувачем розроблено склад каталізатору, технологію та обґрунтовано формулу винаходу.

32. Пат. 87626, Україна; МПК⁷ С 01 В 21/26, В 01 J 21/10, В 01 J 21/06, В 01 J 23/745, В 01 J 37/08. Спосіб одержання каталізатора для другого ступеня окиснення аміаку / Близнюк О.М., Савенков А.С., Семченко Г.Д., Ратушна Л.М.; заявник і власник патенту НТУ "ХПІ". – № а 2008 05682; заявл. 30.04.2008, опубл. 10.06.09, Бюл. № 11.

Здобувачем розроблено склад каталізатору, запропоновано технологію та обґрунтовано формулу винаходу.

33. Пат. 88037. Україна; МПК С 01 В 21/26, С 01 В 21/0, В 01 J 21/00, В 01 J 23/00. Спосіб двоступінчастого окиснення аміаку / Близнюк О.М., Савенков А.С., Ратушна Л.М. ; заявник і власник патенту НТУ "ХПІ". – № а 2007 07831; заявл. 11.07.2007, опубл. 10.09.09, Бюл. № 17.

Здобувачем розроблено склад каталізатору другого ступеня та обґрунтовано формулу винаходу.

34. Близнюк О.Н. Анализ производства азотной кислоты под давлением 0,7 МПа при применении кислорода / Близнюк О.Н., Савенков А.С., Литвиненко О.А. // Сборник трудов Харьковского государственного политехнического университета. "Информационные технологии: наука, техника, технология, здоровье" – Харьков : ХГПУ, 1998. – вып. 6, № 43. – С. 245–248.

Здобувачем узагальнено експериментальні результати, визначені технологічні параметри та обґрунтовано переваги технології нітратної кислоти в замкнутій циркуляційній системі.

35. Близнюк О.Н. Оксидные катализаторы окисления аммиака, сформованные под воздействием реакционной среды / [Рябчун А.А., Савенков А.С., Ратушная Л.Н., Близнюк О.Н.] // Вісник НТУ "ХПІ". – Харків : НТУ "ХПІ", 2001. – № 23. – С. 100–103.

Здобувачу належить узагальнення та інтерпретація результатів кінетичних досліджень закономірностей перебігу процесу на розробленому каталізаторі, впливу реакційного середовища на адсорбційно-кінетичні характеристики досліджуваних зразків.

36. Близнюк О.Н. Исследование жидкофазной системы $\text{HNO}_3 + \text{N}_2\text{O}_4$ / [О.Н. Близнюк, В.Ф. Черный, А.В. Спиваков] // Вісник Харківського державного політехнічного університету. – Харків : ХДПУ, 2000. – № 123. – С. 29–34.

Здобувачу належить узагальнення та інтерпретація результатів лабораторних досліджень рідкофазної системи $\text{HNO}_3 + \text{N}_2\text{O}_4$, сформульовано висновки.

37. Близнюк О.М. Азотна кислота. Дослідження технології / Близнюк О.М., Савенков А.С. // Хімічна промисловість України. – Київ : АТ "ВНДХІМПРОЕКТ", 2008. – № 6. – С. 46–50.

Здобувачем проведено комплекс теоретичних та експериментальних досліджень по розробці нових ефективних каталізаторів окиснення аміаку, знаходженню оптимальних режимів та реакторів для їх здійснювання, аналіз і узагальнення яких дозволили запропонувати шляхи інтенсифікації технології нітратної кислоти.

38. Близнюк О.Н. Математическое моделирование процесса окисления аммиака техническим кислородом / Близнюк О.Н., Савенков А.С. // Информационные технологии: междунар. науч.-техн. конф. : тезисы докл. – Харків : ХГПУ, 1996. – С. 41–43.

Здобувачем проведено математичне моделювання процесу, аналіз даних, доведена адекватність моделі проведеними дослідно-промисловими випробуваннями, сформульовано висновки.

39. Близнюк О.Н. Влияние кислорода на каталитическое окисление аммиака на платине / Близнюк О.Н., Савенков А.С. // I Украинская науч.-техн. конф. по катализу : тезисы докл. – Северодонецк, 1997. – С. 16–17.

Здобувачем проведено аналіз та узагальнення експериментальних даних, визначено вплив режимів на процес окиснення аміаку на платині.

40. Близнюк О.Н. Каталитическое окисление аммиака с объемным расположением сеток / Близнюк О.Н., Савенков А.С., Голобородько Н.И. // I Украинская науч.-техн. конф. по катализу : тезисы докл. – Северодонецк, 1997. – С. 61–62.

Здобувачем з використанням комп'ютерної моделі порівняні різні форми каталітичного елементу, узагальнені результати експериментальних досліджень та теоретично обґрунтовано вибір форми каталітичного елементу.

41. Близнюк О.Н. Технология азотной кислоты в циркуляционной системе с применением кислорода / Близнюк О.Н., Савенков А.С., Эверсков И.М. // II Украинская научно-техническая конференция по катализу : тезисы докл. – Северодонецк, 2000. – С. 23.

Здобувачем обґрунтована та запропонована циркуляційна схема одержання нітратної кислоти із використанням кисню на основі аналізу та узагальнення результатів лабораторних та дослідно-промислових досліджень.

42. Bliznjuk O.N. Oxide catalysts of ammonia oxidation with technical oxygen / Bliznjuk O.N., Savenkov A.S., Spivakov A.V. // Chisa-2000 : 14th International Congress of Chemical and Process Engineering. – Prague, 2000. – P. 26.

Здобувачем запропоновані та досліджені оксидні цирконійвмісні каталізатори окиснення аміаку технічним киснем, узагальнені результати досліджень.

43. Близнюк О.Н. Каталитическое окисление аммиака техническим кислородом / Близнюк О.Н., Савенков А.С., Эверсков И.М. // II Украинская науч.-техн. конф. по катализу : тезисы докл. – Северодонецк, 2000. – С. 63–64.

Здобувачем запропоновано режими окиснення аміаку технічним киснем на розробленому каталізаторі, сформульовано висновки.

44. Близнюк О.Н. Роль инертв в процессе окисления аммиака кислородом / Близнюк О.Н., Савенков А.С. // Симпозиум "Сучасні проблеми каталізу" : тези доповідей. – Донецьк, 2000. – С. 80.

Здобувачем проведені експериментальні дослідження впливу концентрації інертів на ступінь окиснення аміаку киснем проаналізовані результати, сформульовані висновки.

45. Близнюк О.Н. Циркуляционные технологии в производстве азотной кислоты / Близнюк О.Н., Савенков А.С. // Современные проблемы химической технологии неорганических веществ : междунар. науч.-техн. конф. Т. 2 : тезисы докл. – Одесса, 2001. – С. 18–21.

Здобувачем проведені теоретичні та експериментальні дослідження, сформульовано висновки, запропонована циркуляційна технологія з використанням технічного кисню.

46. Близнюк О.Н. Новые решения по разработке катализаторов для высокотемпературного окислительно-восстановительного катализа / Ванчурин В.И., Близнюк О.Н., Савенков А.С., Ратушная Л.Н. // Укркатализ-3 : III Украинская науч.-техн. конф. : тезисы докл. – Славянск, 2002. – С. 77–80.

Здобувачем запропоновано склад каталітично активних композицій, визначено чинники технологічного процесу.

47. Близнюк О.Н. Энергосбережение при формировании активной структуры оксидных катализаторов для окисления аммиака / [Савенков А.С., Противень И.Н., Близнюк О.Н., Гончаров И.М.] // Комплексне використання сировини, енерго- та ресурсозберігаючі технології у виробництві неорганічних речовин : Збірник наукових праць між нар. наук.-практ. конф. – Черкаси : Вертикаль, 2004. – С. 122–123.

Здобувачем проведені дослідження по вибору метода модифікування цирконійвмісної каталізаторної шихти, узагальнення та інтерпретація результатів.

48. Близнюк О.М. Технологічні основи переробки концентрованих оксидів азоту / О.М. Близнюк, А.С.Савенков, Л.М. Ратушная // Інформаційні технології: на-

ука, освіта, здоров'я : XII міжнар. науково-практ. конф. : тези докл. – Харків : НТУ "ХПІ", 2004. – С. 440.

Здобувачем виконані розрахунки по оптимізації технологічних параметрів переробки концентрованих оксидів азоту, сформульовано висновки.

49. Близнюк О.Н. Технологические основы получения оксида азота (I) / Близнюк О.Н., Савенков А.С. // Комплексне використання сировини, енерго- та ресурсозберігаючі технології у виробництві неорганічних речовин : збірник наукових праць міжнар. наук.-практ. конф. – Черкаси : Вертикаль, 2004. – С. 20–21.

Здобувачем розроблені фізико-хімічні та технологічні основи, кінетичні закономірності низькотемпературного окиснення аміаку, що стали основою для розробки нової технологічної схеми одержання N_2O для багатотоннажного виробництва.

50. Близнюк О.Н. Формование оксидных катализаторов окисления аммиака / О.Н. Близнюк, А.С. Савенков, И.Н. Противень, О.М. Огурцов // Укркатализ – V. 6 : междунар. науч.-техн. конференция : тезисы докл. – Киев, 2006. – С. 126–130.

Здобувачем розроблений та обґрунтований метод фізико-хімічного та структурно-кінетичного модифікування каталізаторної шихти.

51. Близнюк О.Н. Исследование путей сокращения образования закиси азота в производстве азотной кислоты / Близнюк О.Н., Савенков А.С., Ратушная Л.Н. // XV Междунар. научно-практ. конф. : сб. научн. статей. – Харків : Сага, 2007. – С. 231–236.

Здобувачем досліджено вплив технологічних параметрів на утворення N_2O , узагальнено результати експериментів, сформульовано висновки.

52. Близнюк О.Н. Новые технические решения в технологии азотной кислоты / Близнюк О.Н., Савенков А.С., Ратушная Л.М. // Сучасні проблеми технології неорганічних речовин : IV Українська наук.-техн. конф. з технології неорганічних речовин з міжнародною участю : тези доп. – Дніпродзержинськ, 2008. – С. 71.

Здобувачем сформульовано основні напрямки інтенсифікації технології нітратної кислоти.

53. Близнюк О.Н. Исследование кинетики восстановления оксидов азота аммиаком / О.Н. Близнюк, А.С. Савенков, В.А. Яковичин // Комп'ютерне моделювання в хімії та технологіях : перша наук.-практ. конф. з міжнародною участю : тези доп. – Черкаси : ЦНТЕІ, 2008. – С. 76–79.

Здобувачем запропоновано та досліджено оксидний каталізатор селективного відновлення нітроген (I) оксиду аміаком, досліджена кінетика процесу в залежності від різних технологічних параметрів, сформульовано висновки.

54. Bliznjuk O.N. Cleaner production of nitrogen (I) oxide by catalytic oxidation of ammonia / O. Bliznjuk, A. Savenkov, V. Jakovishin, P. Kapustenko // CHISA-2008 : 18th International congress of chemical and process engineering. – Praha, 2008. – On CD-ROM.

Здобувачем проведені дослідження з розробки ефективного каталізатора й впливу технологічних умов на його активність і селективність для вибору оптимальних умов проведення процесу та запропонована багатотоннажна екологічно безпечна технологія одержання нітроген (I) оксиду.

55. Методичні вказівки до лабораторних робіт з спектральних методів аналізу "Спектрофотометричне визначення платини, паладію, родію на спектрофотометрі СФ-26" // Близнюк О.М., Долженко Ю.І., Некрасов А.П. – Харків : ХДПУ, 1997. – 15 с.

Здобувачем розроблено та апробовано методику визначення платини, паладію, родію на спектрофотометрі СФ-26.

АНОТАЦІЇ

Близнюк О.М. "Каталітичні процеси в технології нітроген оксидів та нітратної кислоти". – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.01 – технологія неорганічних речовин – Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут", Харків, 2009.

Дисертаційна робота присвячена розробці наукових основ каталітичних процесів в технології нітроген (I, II) оксидів та нітратної кислоти, створенню нового покоління каталізаторів і їх технологій, обґрунтуванню оптимальних технологічних режимів і реакторів для їхнього здійснення, розробці енерго- та ресурсоощадних технологій нітроген (I, II) оксидів і інтенсифікації технології HNO_3 .

Розроблено багатокомпонентні цирконійвмісні каталітичні композиції окиснення аміаку до NO. Розвинені фізико-хімічні основи каталітичного окиснення аміаку киснем при лінійних швидкостях, що перевищують швидкості поширення полум'я для запобігання вибуху газової суміші, визначено технологічні параметри процесу, запропоновано кінетичні закономірності, що дозволили розрахувати і розробити трубчастий реактор із використанням створеного двошарового оксидного каталізатору, що забезпечує високий вихід NO при мінімальному утворенню N_2O . Розроблено технологічні рішення для мінімізації концентрації N_2O у викидних газах виробництва HNO_3 . Розроблено активний каталізатор Fe-Cr-Co-Mg-O для відновлення нітроген (I, II, IV) оксидів аміаком, встановлено технологічні параметри для забезпечення високого ступеню очищення від N_2O . Запропоновано високоселективний каталізатор Mn-Ni-Bi-Li-O для окиснення аміаку до N_2O . Розроблено реактор окиснення NH_3 до N_2O як цільового продукту, визначено оптимальні технологічні параметри процесу. Розроблено технологію запропонованих каталізаторів. Створено технологічну схему одержання N_2O з високою одиничною потужністю низькотемпературним окисненням аміаку. Вперше запропоновано та впроваджено конструкцію реактору окиснення аміаку в технології HNO_3 з параболоїдним каталітичним елементом. Запропоновано технологію концентрованого NO, енергоощадну циркуляційну технологію HNO_3 , технологічні основи інтенсифікації агрегату HNO_3 (0,716 МПа).

Ключові слова: каталізатор, каталітичні процеси, одержання каталізаторів, нітроген оксиди, нітратна кислота, реактор окиснення, зв'язаний азот, окиснення аміаку, селективність.

Близнюк О.Н. "Каталитические процессы в технологии оксидов азота и азотной кислоты". – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.17.01 – технология неорганических веществ. – Национальный технический университет "Харьковский политехнический институт", Харьков, 2009.

Диссертационная работа посвящена разработке научных основ каталитических процессов в технологии оксидов азота и азотной кислоты, созданию нового поколения

катализаторов и их технологий, обоснованию оптимальных технологических режимов и реакторов для их осуществления, разработке энерго- и ресурсосберегающих технологий оксидов азота и интенсификации технологии HNO_3 .

Разработаны термостойкие и селективные катализаторы состава Zr-Co-Cr-Li-O и Zr-Fe-Mn-Bi-O . Исследована кинетика, обоснован механизм и разработана математическая модель окисления аммиака для оксидного катализатора, позволяющая рассчитать высоту слоев и технологические условия для достижения высокого выхода NO и минимизации образования N_2O как побочного продукта. Установлено влияние реакционной среды на формирование активной каталитической структуры и динамика изменения структуры и фазового состава катализаторов. Установлено, что ZrO_2 стабилизирует структуру, повышает термостойкость, препятствуя спеканию и уменьшению удельной поверхности. Обоснован ассоциативный механизм реакции окисления аммиака кислородом на оксидном цирконий-железном катализаторе, установлено, что кислород адсорбирован в двух состояниях с приблизительно равным заполнением и энергией активации десорбции 163 кДж/моль и 226 кДж/моль на раскисленных участках поверхности, определено их распределение и экспоненциальная зависимость скорости раскисления от температуры. Создана математическая модель приповерхностного слоя катализатора, способная прогнозировать изменение активности и селективности под действием реакционной среды. Разработаны физико-химические основы структурно-кинетического модифицирования оксидных цирконийсодержащих катализаторных шихт на стадиях приготовления оксидных катализаторов методом экструзии для окисления аммиака до NO и N_2O . Определены реологические параметры модифицированных цирконийсодержащих пластических масс, разработан новый состав и технология блочных катализаторов сотовой структуры. Разработано математическое описание основных стадий приготовления, позволяющее прогнозировать необходимый комплекс эксплуатационных характеристик. Разработаны технологические решения, позволившие минимизировать количество N_2O в выбрасываемых газах производства HNO_3 .

Разработана математическая модель процесса окисления аммиака на оксидных катализаторах, позволяющая рассчитать реактор окисления аммиака в широком интервале изменения технологических параметров и прогнозировать количество N_2O , который образуется как побочный продукт при высокотемпературном окислении NH_3 . Развиты физико-химические основы каталитического окисления стехиометрических аммиачно-кислородных при скоростях выше скорости распространения пламени (для предотвращения взрыва), определены технологические параметры процесса, предложены кинетические закономерности, позволившие рассчитать и разработать трубчатый реактор с использованием разработанного двухслойного катализатора, который обеспечивает высокий выход NO при минимальном образовании N_2O .

Разработан активный катализатор Fe-Cr-Co-Mg-O низкотемпературного селективного восстановления оксидов азота аммиаком, установлены технологические параметры, обеспечивающие степень очистки от N_2O на уровне 95,0–96,0%. Создана кинетическая модель процесса селективного восстановления аммиаком оксидов азота (I, II, III), определены константы скоростей, энергии активации, рассчитаны реакционные объемы. Предложен активный и селективный катализатор Mn-Ni-Bi-Li-O низкотемпературного окисления аммиака до N_2O , определены технологические па-

раметры, при которых его селективность максимальна. Разработаны технологии предложенных катализаторов с высокими технико-экономическими характеристиками. Создана математическая модель процесса и разработана программа, позволяющая рассчитать процесс в широком интервале технологических параметров. Предложен и разработан реактор получения N_2O низкотемпературным окислением аммиака. Впервые предложена конструкция реактора высокотемпературного окисления аммиака в технологии азотной кислоты с каталитическим элементом в виде параболоида вращения (6 платиноидных сеток вместо 12 сеток по проекту), размещенных на специально разработанном поддерживающем устройстве в виде объемного колосникового элемента. Разработана распределительная система для равномерной подачи аммиачно-воздушной смеси на катализатор. Предложена технология концентрированного NO , энергосберегающая циркуляционная технология HNO_3 . Предложена и разработана технология получения концентрированного NO . Предложены и разработаны технологические основы интенсификации агрегата HNO_3 (0,716 МПа). Предложена технологическая схема получения N_2O с высокой единичной мощностью низкотемпературным окислением аммиака кислородом, которая характеризуется высокими технико-экономическими показателями, экологической безопасностью, высоким выходом и качеством целевого продукта, позволяющая получать газообразную или сжиженную закись азота высокой чистоты. Разработанные технологические схемы защищены патентами.

Ключевые слова: катализатор, каталитические процессы, получение катализаторов, оксиды азота, азотная кислота, реактор окисления, связанный азот, окисление аммиака, селективность.

Bliznjuk O.N. Catalytical processes in technology of nitrogen oxides and nitric acid. – Manuscript.

Thesis for Doctor of Technical Sciences degree on speciality 05.17.01 – technology of inorganic substances. – National Technical University "Kharkov Polytechnic Institute", Kharkov, 2009.

The thesis is devoted to development of technology for catalytic high-temperature ammonia oxidation to nitrogen (II) oxide, low-temperature ammonia oxidation to nitrogen (I) oxide and intensification of aggregate for nitric acid production.

The formation of N_2O along the whole technological line of nitric acid production was studied and directions of minimization of N_2O emission were determined.

Heat-resistant zirconium-containing catalysts under various technological parameters were investigated. The presence of the zirconium oxide component in the catalyst is necessary because it prevents catalyst particles from aggregation, improves the thermostability and catalyst selectivity under high temperature.

The process of low-temperature oxidation of ammonium on oxidizing catalysts has been investigated for production of nitrogen (I) oxide to be used for medical purposes and organic synthesis. The investigation has been carried out by the stage separation approach, with ammonium oxidation in several reactionary zones characterized by different catalytic conditions.

Keywords: catalyst, catalytic process, catalyst production, fixed nitrogen, nitrogen oxides, nitric acid, reactor of oxidation, ammonia oxidation, selectivity.

Відповідальний за випуск старший науковий співробітник
кафедри хімічної технології неорганічних речовин,
каталізу та екології НТУ "ХПІ" Маркова Н. Б.

Підписано до друку 19.10.2009 р. Формат 60х90/16.
Папір офсетний. Друк – ризографія. Гарнітура Times New Roman.
Умовн. друк. арк.1,9. Наклад 100 прим. Зам. № 592802

Надруковано у СПДФО Ізрайлев Є.М.
Свідоцтво № 24800170000040432 від 21.03.2001р.
61002, м. Харків, вул.. Фрунзе, 16