

**О.М. БЛИЗНЮК**, канд. техн. наук, **А.С. САВЕНКОВ**, докт. техн. наук,  
**В.О. ЯКОВИШИН**, **Н.Ю. МАСАЛІТІНА**,  
**О.М. ОГУРЦОВ**, докт. фіз.-мат. наук, НТУ «ХПІ», м. Харків, Україна

## **ЗНИЖЕННЯ ВИХОДУ НІТРОГЕН (I) ОКСИДУ ПРИ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОМУ ОКИСНЕННІ АМІАКУ**

Проведено дослідження впливу технологічних параметрів та складу каталізатору на вихід нітроген (I) оксиду як побічного продукту при високотемпературному окисненні аміаку в технології нітратної кислоти з метою зниження концентрації  $N_2O$  в викидних газах. Розроблено технологічні рішення, що дозволили мінімізувати кількість  $N_2O$  у викидних газах азотнокислотних виробництв.

The study of technological parameters and catalysts composition on outlet of nitrogen (I) oxide as a side-product at high-temperature ammonia oxidation in nitric acid technology was carried out to diminish the  $N_2O$  concentration in the tail gases. The technological solutions of minimization of  $N_2O$  content in the tail gases of nitric acid industry were developed.

З огляду на нагальні вимоги сьогодення у зв'язку із зростаючою роллю хімічної промисловості гостро стоїть питання моніторингу шкідливих викидів в атмосферу для зменшення «парникового ефекту», і як наслідок, глобального потепління. По Кіотському протоколу в списку парникових газів знаходиться й нітроген (I) оксид ( $N_2O$ ), який має коефіцієнт парникового ефекту в 300 разів більше, ніж оксид вуглецю  $CO_2$ . Нітроген (I) оксид є побічним продуктом виробництв нітратної кислоти, крупні азотно-кислотні установки в світі викидають близько 400 тис. т  $N_2O$  в рік [1, 2]. Це зумовлює необхідність дослідження і розробки можливих шляхів скорочення утворення  $N_2O$  по всій технологічній лінії виробництва  $HNO_3$ : безпосередньо у контактному апараті окиснення  $NH_3$ , в газовому потоці між контактним апаратом та адсорбційною колоною і на виході з абсорбційної колони [2 – 4]. Нами проведено дослідження впливу технологічних параметрів та складу каталізатору (на основі металів платинової групи (МПП) та оксидних) на вихід нітроген (I) оксиду як побічного продукту при високотемпературному окисненні аміаку в технології нітратної кислоти з метою зниження концентрації  $N_2O$  в викидних газах [5].

Визначення  $N_2O$  із суміші проводилося на хроматографі Цвет-100, з детектором по теплопровідності, вимірювання мікрокількостей  $N_2O$  було про-

ведене на аналітичному газовому хроматографі Цвет-500М з детектором електронного захоплення. Розроблено схему підготовки і відбору проб в промислових умовах на основі дослідження поглинальної здатності різних сорбентів по відношенню до  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  [3].

Дослідження утворення  $\text{N}_2\text{O}$  в реакторі окиснення аміаку до  $\text{NO}$  на промислових платиноїдних каталізаторах показали, що підвищення тиску через високі навантаження по аміаку сприяє його накопиченню на поверхні каталізатора та взаємодії з  $\text{NO}$  з утворенням  $\text{N}_2\text{O}$  (рис. 1, а).

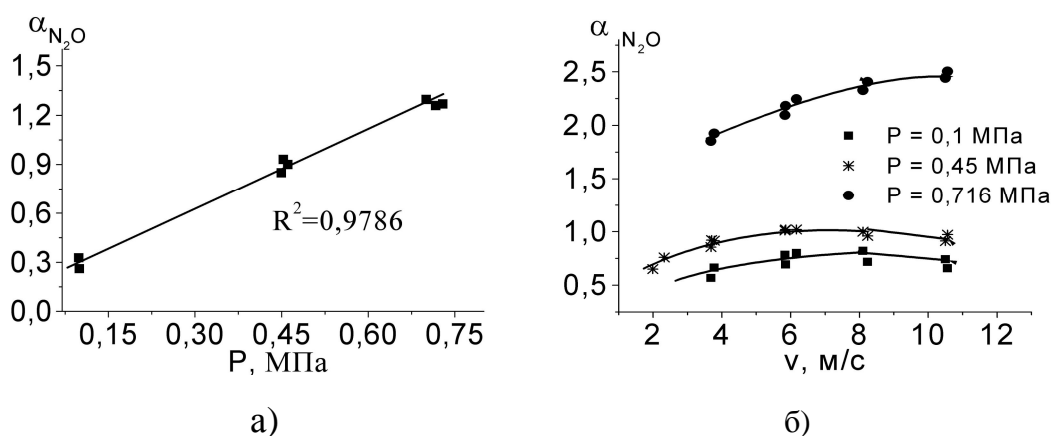


Рис. 1. Залежність ступеня перетворення до  $\text{N}_2\text{O}$  як побічного продукту при окисненні аміаку на МПГ:  
а) від тиску; б) від лінійної швидкості.

Результати дослідження, наведені на рис. 1, б, показали, що вихід  $\text{N}_2\text{O}$  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 каталізатора до газової фази за рахунок зменшення діаметру високотемпературного шару, що оточує нитку каталізатора. Це приводить до перебігу побічних реакцій і утворенню більшої кількості  $\text{N}_2\text{O}$ . 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  $\text{N}_2\text{O}$  як побічного продукту.

Дослідження залежності виходу нітроген (I) оксиду від температури показали, що з ростом температури на платиноїдних сітках утворення  $\text{N}_2\text{O}$  зменшується (рис. 2, а). При зміні температури від  $860$  °С до  $930$  °С об'ємна частка  $\text{N}_2\text{O}$  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  $\text{NH}_3$  в  $\text{NO}$  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  $\text{NO}$  до  $\text{N}_2\text{O}$  (рис. 2, б). Підвищення часу контакту або збільшення числа контактних сіток зменшує напруженість каталізатора, і створюються умови для спрямування процесу у бік цільової реакції утворення  $\text{NO}$ .

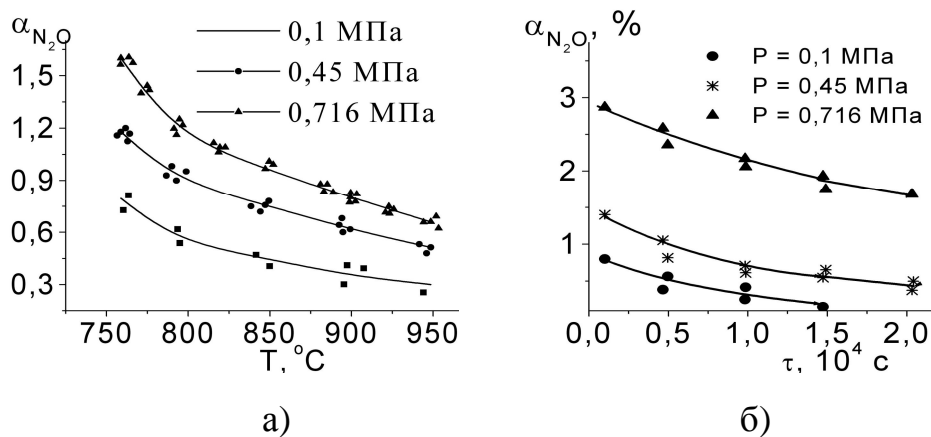


Рис. 2. Залежність ступеня перетворення до  $\text{N}_2\text{O}$  як побічного продукту при окисненні аміаку на МПГ:  
а) від температури на Pt-Rh каталізаторі; б) від часу контакту

Для підтримання високого виходу  $\text{NO}$  при веденні процесу під тиском і забезпечення мінімальних втрат  $\text{NH}_3$  у вигляді оксиду  $\text{N}_2\text{O}$ , для вирівнювання концентрації  $\text{NH}_3$  і швидкості газового потоку по перетину реактора необхідно здійснити реконструкцію змішувача  $\text{NH}_3$  з повітрям і встановити в реакторі розподільник і детурбулізатор аміачно-повітряної суміші для зменшення турбулентних пульсацій; необхідно підтримувати лінійні швидкості ( $2 \div 4 \text{ м/с}$ ), температури  $880 \div 920 \text{ }^\circ\text{C}$  і час контакту  $(1,3 \div 1,7) \cdot 10^{-4} \text{ с}$  на каталізаторі МПГ, що знизить кількість  $\text{N}_2\text{O}$  до  $450 \div 550 \text{ ppm}$  ( $\alpha_{\text{N}_2\text{O}} \sim 0,9 \div 1,1$ ;  $\sim 3,5 \div 4,5 \text{ кг N}_2\text{O} / \text{т HNO}_3$ ).

Дослідження залежності концентрації  $\text{N}_2\text{O}$  в нітрозних газах після реактору окиснення  $\text{NH}_3$  від змісту Rh і Pd у платиноїдному каталізаторі показали, що  $\text{N}_2\text{O}$  утворюється при високотемпературному окисненні аміаку на каталізаторі Pt-Rh, головним чином, у результаті побічної реакції між  $\text{NH}_3$  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 Rh піки температур утворення  $N_2$  і NO частково перекриваються піком утворення  $N_2O$  [3]. Оскільки при температурі каталізу  $PtO_2$  і  $RhO$  – леткі, а  $Rh_2O_3$  – ні, то 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 шламі платини в 4 – 5 разів більше відносно родію, ніж у вихідному сплаві сіток. Дослідження проводилися на лазерному мас-спектрометрі високого розділення з подвійним фокусуванням по Маттауху-Герцогу ЕМАЛ-2, мікрофотометр реєструючий ІФО-451. Випадкова погрішність результатів аналізу характеризується величиною відносного стандартного відхилення  $0,1 \div 0,3$ .

Приведені дані свідчать про вплив родію на утворення  $N_2O$  (рис. 3, а). Тому для зменшення продукування нітроген (I) оксиду в процесі окиснення аміаку необхідна розробка каталізаторів нової структури і складу, а також формування пакету сіток із заданою їх послідовністю. Проведені 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 молекулярного нітрогену і адсорбованого кисню, який гальмує адсорбцію  $N_2O$  [2]. 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 аміаку в реакційній суміші ще високий. Це дозволяє при оптимальних технологічних параметрах зменшити концентрацію  $N_2O$  після реактору високотемпературного окиснення аміаку до  $200 \div 300$  ppm ( $\sim 1,3 \div 2,0$  кг  $N_2O$  /т  $HNO_3$ ).

Дослідження, що проведені 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 промотуючих та структуроутворюючих доба-

вок 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 МПГ, мінімальною селективністю по N<sub>2</sub>O (рис 3, б).

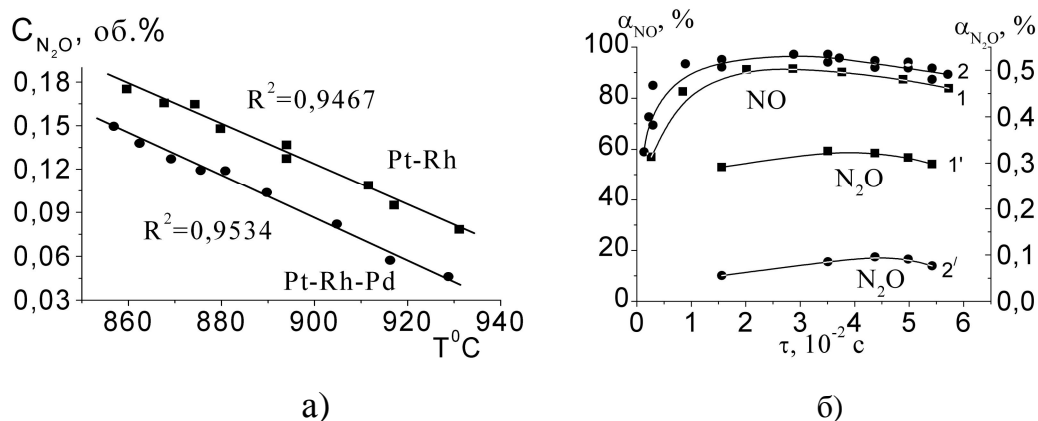


Рис. 3. Залежність концентрації N<sub>2</sub>O від складу каталізатору МПГ (а);  
ступеня перетворення до N<sub>2</sub>O і NO від часу контакту (б):  
1, 1' – на промисловому залізо-алюмінієвому каталізаторі;  
2, 2' – каталізаторі Co-Zr-Cr-Li-O.

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<sub>2</sub>O на 20 ÷ 30 % ( $\alpha_{N_2O} \sim 0,15 \div 0,2\%$ ,  $\alpha_{NO} \sim 95,0 \div 96 \%$ , 1123 К).

**Висновки.** Встановлено особливості утворення та розподілу N<sub>2</sub>O в технологічних потоках виробництва HNO<sub>3</sub>. Встановлена кореляція між кількістю Pd та Rh в промисловому каталізаторі на основі МПГ та утворенням N<sub>2</sub>O в реакції окиснення аміаку, визначені технологічні параметри і створено двоступінчасту каталітичну систему, що складається з пакета сіток на основі МПГ і шару розробленого каталізатору Co – Zr – Cr – Li – O. Розроблені технологічні рішення дозволили мінімізувати кількість N<sub>2</sub>O у викидних газах.

**Список літератури:** 1. Del Crosso S. J. Grazing and nitrous oxide / S. J. Del Crosso // Nature. – 2010. – V. 464, № 7290. – P. 843 – 844. 2. Pérez-Ramírez J. Formation and control of N<sub>2</sub>O in nitric acid production: Where do we stand today? / [J. Pérez-Ramírez, F. Kapteijn, K. Schöffel, J. A. Moulijn] // Applied Catalysis B: Environmental. – 2003. – V. 44, № 2. – P. 117 – 151. 3. Perez-Ramirez J. Evidences of the origin of N<sub>2</sub>O in the high-temperature NH<sub>3</sub> oxidation over Pt-Rh gauze / J. Perez-Ramirez,

*E. Kondratenko* // Chem. Commun. – 2004. – № 4. – P. 376 – 377. **4.** Колесников В.П. Определение концентрационных уровней выбросов N<sub>2</sub>O в различных технологических схемах производства азотной кислоты / [В.П. Колесников, Л.В. Пешкова, Е.А. Стрельников, П.Л. Голосниченко] // Химическая промышленность сегодня. – 2006. – № 1. – С. 41 – 43. **5.** Близнюк О.М. К вопросу уменьшения выбросов закиси азота в производстве азотной кислоты / О.М. Близнюк, А.С. Савенков, Л.Н. Рагушина // Экология и промышленность. – 2007. – № 3 (12). – С. 46 – 49.

*Надійшла до редколегії 22.03.10*