

УДК 661.56

О.Н. БЛИЗНЮК, к.т.н., доцент, **А.С. САВЕНКОВ**, д.т.н., профессор,
Л.Н. РАТУШНАЯ, научный сотрудник, **В.А. ОГУРЦОВ**, д.ф.-м.н., профессор
 Национальный технический университет «ХПИ», г. Харьков

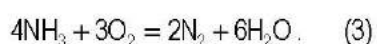
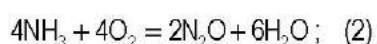
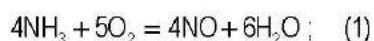
К ВОПРОСУ УМЕНЬШЕНИЯ ВЫБРОСОВ ЗАКИСИ АЗОТА В ПРОИЗВОДСТВЕ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Изучены платиноидные, оксидные и двухслойные катализаторы высокотемпературного окисления аммиака до N_2O и NO при температурах 1073 и 1173 К, давлении 0,1 МПа и различном времени контактирования. Установлено, что на разработанном двухслойном катализаторе, состоящем из одной катализаторной сетки (сплав № 1) и оптимального слоя оксидного цирконий-кобальтового катализатора наблюдается незначительное количество закиси азота N_2O (н/б 0,15 %), что в 3–5 раз меньше, чем на применяемых в промышленности в качестве второй ступени катализаторах КН-2, КНСХ.

каталитическая активность, селективность, оксидный катализатор

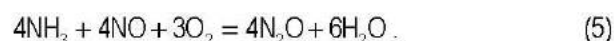
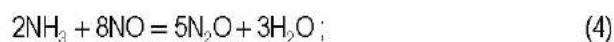
Во всем мире крупные установки по производству азотной кислоты выбрасывают около 400 тыс. т в год закиси азота. Выделенная в атмосферу закись азота разрушает озоновый слой в верхних слоях атмосферы. Разрушающая роль закиси азота как парникового газа, согласно проведенным исследованиям, превышает влияние двуокси углерода в 300 раз [1, 3]. Это предопределяет необходимость проведения дополнительных исследований всех возможных путей сокращения образования закиси азота по технологической схеме производства азотной кислоты – уменьшение количества закиси азота как побочного продукта непосредственно в контактном аппарате окисления аммиака, в газовом потоке между контактными аппаратами и абсорбционной колонной, а также в выхлопных газах [2, 3].

В данной работе рассматриваются результаты исследования возможности уменьшения количества образующейся закиси азота как побочного продукта в контактном аппарате окисления аммиака. Оксид азота N_2O образуется как нежелательный продукт при каталитическом окислении аммиака кислородом воздуха. Он образуется как на Pt – Rh – Pd сетках, так и на оксидных катализаторах в результате следующих химических реакций:



Реакция (1) – основная, реакции (2, 3) – побочные в производстве азотной кислоты. Эти реакции проходят при температуре 1073–1173 К и давлении от 0,1 до 1,2 МПа.

В этом процессе возможна также реакция взаимодействия аммиака с образующимся оксидом азота (II), уменьшающая селективность по NO и приводящая к дополнительному образованию закиси азота:



Количество получаемой закиси азота зависит от состояния платиноидных сеток и от количества палладия в сетках, так как на палладии вероятность протекания реакций (2, 4, 5) больше [1, 3]. Установки по производству азотной кислоты при повышенном давлении в стадии окисления аммиака в настоящее время выбрасывают от 6,0 до 7,5 кг N_2O в год на тонну азотной кислоты.

Каталитическую активность и селективность оксидных катализаторов по оксидам азота определяли на лабораторной установке проточного типа (рис. 1), обеспечивающей получение наиболее достоверных данных. Воздух, подаваемый лабораторным компрессором – газодувкой, тщательно очищался, проходя ловушку 2, поглотитель с концентрированной серной кислотой 3, фильтр с силикагелем 5 и коробку фильтрующего противогаса 7. Перед смесителем 11 воздух и аммиак проходил фильтры 9 и 21 со слоем стекловолна, оберну-



того стеклотканью. Полученная аммиачно-воздушная смесь (АВС) поступала в аппарат 10, заполненный стеклянными кольцами, и далее в кварцевый реактор 14. Образующиеся в реакторе нитрозные газы охлаждались в водяном холодильнике 22, проходили окислитель 23, конденсатор 24, ловушки 18, 25 и выбрасывались в атмосферу.

Количество подаваемого в реактор воздуха и аммиака регулировалось и контролировалось моноσταтами 1 и 20 и реометрами 8 и 19. Сопротивление слоя катализатора измерялось манометром 12; давление в системе создавалось высотой слоя конденсата в склянке 21. Обогрев реактора 14 и поддержание температуры в зоне реакции осуществлялись двумя электродпечами 13. Верхняя печь была предназначена для подогрева АВС до заданной температуры, нижняя – для компенсации потерь тепла реактора.

Аммиак и воздух подогревались до температуры 473 К и подавались в кварцевый реактор на оксидный или платиноидный катализатор. Диаметр контактного аппарата составляет 30 мм, высота оксидного катализатора изменялась в пределах 30–40 мм, диаметр зер-

на катализатора составлял 1,5–2 мм. При исследовании двухслойного катализатора платиноидная сетка укладывалась на оксидный катализатор. Общий вид контактного аппарата представлен на рис. 2.

Анализ газов на содержание аммиака и оксида азота (II) проводился по стандартной методике, описанной в работе [5, 6]. Анализ газов на содержание оксида азота (I) – закиси азота осуществлялся хроматографическим методом, описанным в работе [7].

Степень превращения аммиака по реакциям (2, 4, 5) в закись азота определялась по уравнению:

$$\alpha_{N_2O} = \frac{(100 - 1,5 \cdot c_{NH_3} - c_{N_2O}) \cdot 2c_{N_2O}}{c_{NH_3}},$$

где: c_{NH_3} – концентрация аммиака в АВС, % об.; c_{N_2O} – концентрация N_2O в продуктах реакции, определяемая по хроматографу, % об.; 1,5 – коэффициент, учитывающий уменьшение объема газа, подаваемого на хроматограф и освобожденного от паров реакционной воды в системе очистки.

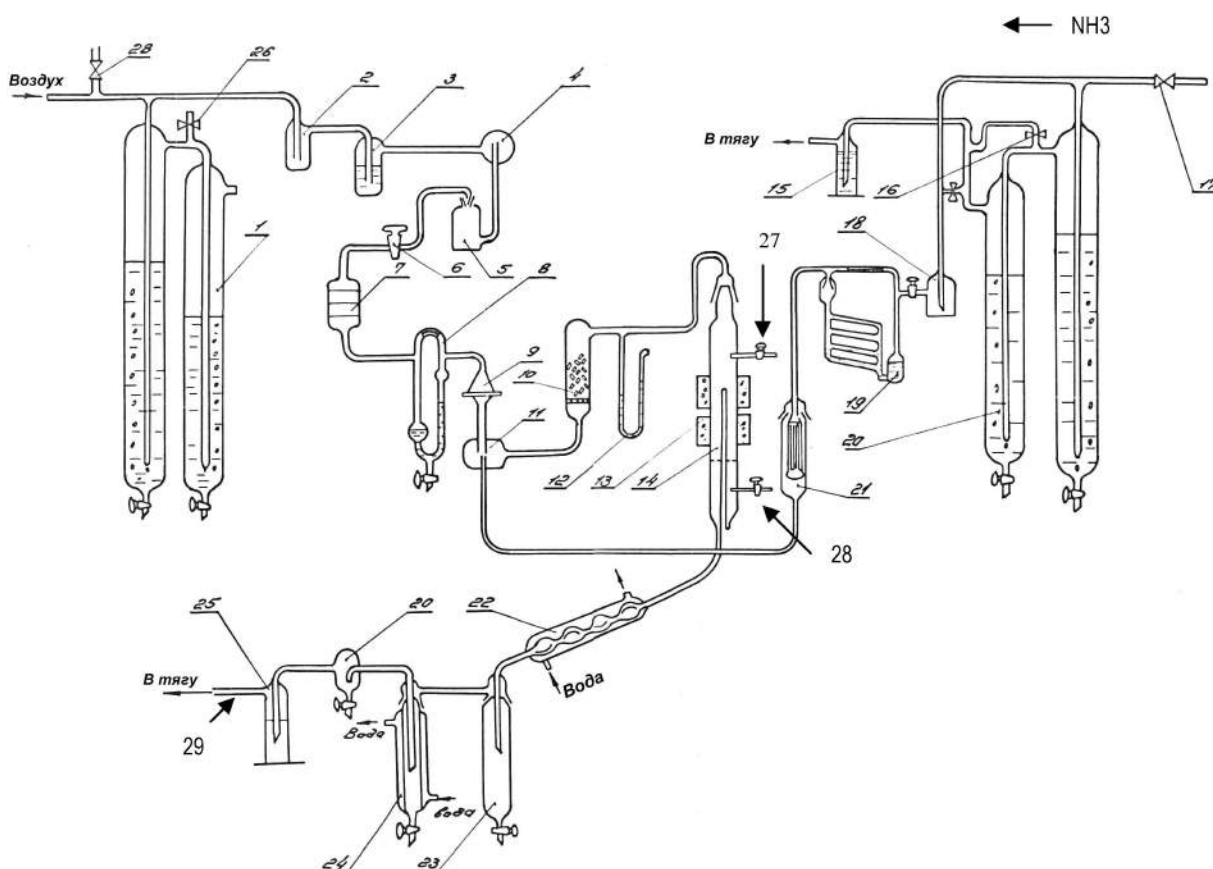


Рис. 1 – Схема лабораторной установки для исследования катализаторов окисления аммиака

1, 20 – моноσταты; 2, 4, 18, 25 – ловушки; 3, 15, 23, 24, 26 – склянки для поглощения; 5, 7, 9, 21 – фильтры; 6, 16, 17 – краны; 8, 19 – реометры; 10, 11 – смесители; 12 – манометр; 13 – электродпечь; 14 – контактный аппарат; 22 – холодильник; 27 – анализ на содержание NH_3 ; 28 – анализ на содержание NO ; 29 – анализ на содержание N_2O .

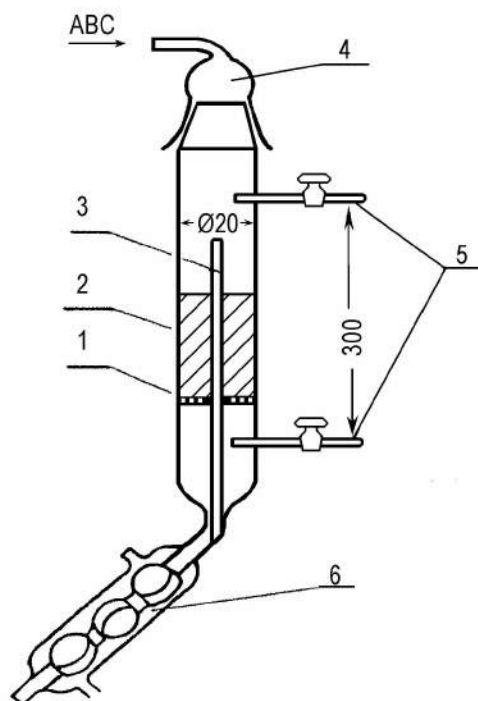


Рис. 2 – Контактный аппарат для испытания катализаторов

- 1 – решетка; 2 – катализатор; 3 – карман для термопары;
- 4 – снимающаяся головка; 5 – краны для отбора проб;
- 6 – конденсатор.

Исследования проводились при содержании аммиака 9,5 % об. при температуре 1073 К, напряженности 700 кг NH₃ на 1 м² сетки, при условии, что одна платиноидная сетка соответствовала 20 мм оксидного катализатора. Первоначально исследования проводились на платиноидных сетках. Были взяты три платиноидные сетки сплава № 1 (92,5 % масс. Pt, 4,0 % Pd, 3,5 % масс. Rh) и три сетки сплава № 5 (81,0 % масс. Pt, 15,0 % Pd и 3,5 % масс. Rh, 0,5 % масс. Ru).

Дальнейшие исследования проводились на оксидных катализаторах на основе чистого кобальта (Co₃O₄),

катализаторах КН-2, КН-СХ, работающих в промышленных условиях на двухслойной каталитической системе, состоящей из одной платиноидной сетки сплава № 1 и 40 мм оксидного цирконий-кобальтового катализатора, помещенного под платиноидной сеткой. Результаты исследований приведены в табл. 1.

Как видно из табл.1, степень конверсии аммиака на трех платиноидных сетках (сплав № 1) высокая по оксиду азота (NO) и составляет 97,5 %, по оксиду азота (N₂O) – 0,18 %, остальное – молекулярный азот. На сплаве № 5 степень конверсии по оксиду азота (NO) – 97,0 %, а по оксиду азота (N₂O) – 0,25 %; остальное – молекулярный азот, что указывает на негативную роль палладия в сплаве № 5.

В результате исследований, проведенных на различных оксидных катализаторах – чистом Co₃O₄, смешанных контактах КН-2, КН-СХ было установлено, что более низкая степень конверсии до оксида азота N₂O наблюдается на оксиде кобальта и не превышает 0,5 %. Были проведены исследования процесса окисления аммиака при температуре 1173 К на двухслойном катализаторе, состоящем из одной платиноидной сетки сплава № 1 и 40 мм оксидного цирконий-кобальтового катализатора. Результаты исследований приведены на рис. 3.

Как видно из рис. 3, степень превращения аммиака до N₂O на исследованной двухслойной каталитической системе составляет не более 0,15 %, что значительно меньше, чем на оксидных катализаторах КН-2, КН-СХ и на чисто платиноидном катализаторе – сплаве № 5, применяемых в промышленности.

ВЫВОДЫ

1. Исследован процесс высокотемпературного окисления аммиака до N₂O и NO на различных катализаторах: на платиноидном катализаторе (сплав № 1 и

Таблица 1 – Результаты исследования различных катализаторов окисления аммиака до N₂O и NO при различных параметрах процесса

Параметры процесса	3Pt сетки, сплав № 1	3Pt сетки, сплав № 5	OK Co ₃ O ₄	1Pt сетка+OK КНСХ	1Pt сетка+OK КН-2	1Pt сетка+OK ЦКК
Напряженность, кг NH ₃ /1 м ² сетки	700	700	700	700	700	700
Время контактирования τ, с	1,0·10 ⁻⁴	1,0·10 ⁻⁴	1,5·10 ⁻²	1,5·10 ⁻²	1,5·10 ⁻²	1,5·10 ⁻²
Линейная скорость, м/с	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
T, К	1073	1073	1073	1073	1073	1173
Степень конверсии до N ₂ O, %	0,18	0,25	0,5	0,65	0,75	0,15
Степень конверсии до NO, %	97,5	97,0	92,0	96,5	95,5	97,5
P, м/с	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Содержание NH ₃ в смеси	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	10,2

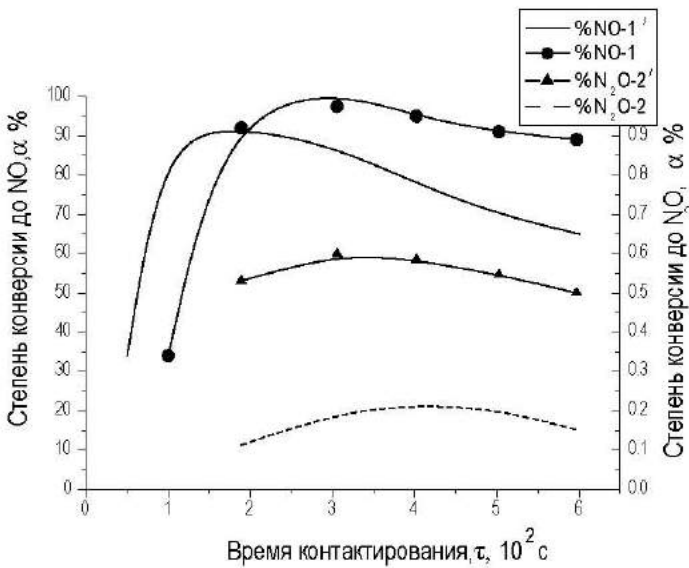


Рис. 3 – Зависимость степени конверсии аммиака до N_2O и NO от времени контактирования на оксидном кобальтовом катализаторе (Co_3O_4) и двухслойном катализаторе

(1Pt сетка + 40 мм цирконий-кобальтового катализатора),
 $T_{Co_3O_4} = 900\text{ K}$; $T_{двухсл.кат.} = 1123\text{ K}$; 1, 2 – двухслойный катализатор, 1', 2' – оксид кобальта в качестве катализатора

сплав № 5), на оксидном катализаторе (Co_3O_4), на оксидных катализаторах КН-2 и КН-СХ, работающих в промышленных условиях в агрегатах производства азотной кислоты, а также на двухслойном (двухступенчатом) катализаторе, состоящем из одной платиноидной сетки и оптимального слоя оксидного цирконий-кобальтового катализатора. Исследования проводились при температурах контактирования 1073 К и 1173 К, давлении 0,1 МПа, содержании аммиака в смеси 9,5–10 % об., времени контактирования $\tau = 1,0 \cdot 10^{-4} - 1,0 \cdot 10^{-2}$ с.

2. Показано, что на платиноидном катализаторе из сплава № 5 наблюдается более высокое содержание N_2O , чем на сплаве № 1, что можно объяснить повышен-

ным содержанием палладия (в сплаве № 5 – 15 % масс., а в сплаве № 1 – 4,0 % масс.).

3. Установлено, что на исследованном под атмосферным давлением и температуре 1173 К двухслойном катализаторе, состоящем из одной платиноидной сетки сплава № 1 и слоя оксидного цирконий-кобальтового катализатора, степень превращения аммиака до NO составляет 97,5 %, до N_2O – 0,15 %, остальное – азот.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Караваяев М. М., Засорин А. П., Клещев Н. Ф. Каталитическое окисление аммиака. – М.: Химия, 1985. – 230 с.
2. Колесников В. П., Михайличенко А. И., Пешкова Л. В. Особенности каталитической очистки «хвостовых газов» от оксидов азота в производстве азотной кислоты // Химтехнология. – 2005. – № 6. – С. 17–19.
3. Petryk J., Kolakowska E. Cobalt oxide catalysts for ammonia oxidation activated with cerium and lanthanum // Applied Catalysis B: Env. – 2000. – № 24. – С. 121–128.
4. Пат. 5478549 США, МПК С 01 В 21/00. Production of nitric oxide /Koch Theodore A. E. I. Du Pont de Nemours & Co. (Германия). – № 08/356757; Заявл. 15.12. 1994; опубл. 26.12.1995, НКИ 423/403
5. Аналитический контроль производства в азотной промышленности. Вып. 8. – М.: ГНТИ. Хим. лит., 1958. – 112 с.
6. Калиниченко И. В., Скворцов Е. С., Чернышев В. И. Разработка устройств для отбора проб аммиачно-воздушной смеси и нитрозного газа до и после слоя катализатора // Труды ГИАП «Аппаратурно-технологическое оформление производств азотной кислоты». – М.: ГИАП, 1990. – С. 46–55.
7. Ткаченко Г. В., Кричмор С. И., Степаненко В. Е. Хроматографическое раздельное определение закиси азота, азота и окиси азота в их смеси // Азотная промышленность. Техничко-эконом. Инф. № 1. – М.: ГИАП, 1972. – С. 32–35.

Поступила в редакцию 29.03.07

Вивчені платиноїдні, оксидні і двошарові каталізатори високотемпературного окиснення аміаку до N_2O і NO при температурах 1073 і 1173 К, тиску 0,1 МПа і різному часі контактування. Встановлено, що на розробленому двошаровому каталізаторі, що складається з однієї каталізаторної сітки, [сплав № 1] і оптимального шару оксидного цирконій-кобальтового каталізатора спостерігається незначна кількість закиси азоту N_2O (н/б 0,15 %), що в 3–5 разів менше, ніж на каталізаторах КН-2, КНСХ, які застосовуються у промисловості як другий ступінь.

Platinum, oxide and two-layer catalysis of high temperature ammonia oxidation for N_2O and NO at temperatures 1073 and 1173K, pressure 0.1 MPa and at different contact time are studied. It is shown that on the developed two-layer catalysis, consisting of one catalysts gauze (alloy No. 1) and optimal layer of oxide zirconium-cobalt catalyst there is little quantity of N_2O ($\leq 0,15\%$), i. e. 3–5 times less than on catalysts KN-2, KNSX used in industry as second layer.