



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 57100

(13) C2

(51) 7 C01B21/26

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

## (54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ КОНЦЕНТРОВАНОГО ОКСИДУ АЗОТУ (II)

1

2

(21) 2000020988

(22) 22 02 2000

(24) 16 06 2003

(46) 16 06 2003, Бюл. № 6, 2003 р.

(72) Зарубін Володимир Михайлович, Темна Ната-  
лія Борисівна, Барабаш Іван Іванович(73) УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ НАУКОВО-  
ДОСЛІДНИЙ ТА ПРОЕКТНИЙ ІНСТИТУТ АЗОТНОЇ  
ПРОМИСЛОВОСТІ ТА ПРОДУКТІВ ОРГАНІЧНОГО  
СИНТЕЗУ

(56) US, 3489515, C 01B21/26, 1970

RU, 2089490, C01B21/26, 1997

RU, 2032613, C 01B21/26, 1990

SU, 1698187, A1, 1989

SU, 1342877, A1, 1983

RU, 2032612, C1, 1989

(57) 1 Спосіб одержання концентрованого оксиду азоту (II), що включає каталітичне парокисневе окислення аміаку, змішування водню з нітрозним газом, підрування кисню нітрозного газу, рекуперативне охолодження нітрозного газу, конденсацію водяної пари з видіпленням концентрованого оксиду азоту (II), який відрізняється тим, що підрування кисню нітрозного газу здійснюють в гомогенних умовах при температурі 600-1100°C

2 Спосіб по п. 1, який відрізняється тим, що змішування водню з нітрозним газом здійснюють в два і більше ступенів

3 Спосіб по п. 1, який відрізняється тим, що на перший ступінь змішування водню з нітрозним газом подають до 90% від загальної кількості водню

Винахід відноситься до технології одержання гідроксиламінусульфату і може бути використаний в виробництві капролактаму. Відомий спосіб одержання концентрованого оксиду азоту (II) включає каталітичне парокисневе окислення аміаку, рекуперативне охолодження нітрозного газу, конденсацію водяних парів із нітрозного газу /1/.

Зазначений спосіб характеризується значними (до 16%) втратами оксиду азоту (II) на стадії конденсації водяних парів з 18-5-20% - та 1%-ними розчинами азотної кислоти, що утворюються. Найближчим до винаходу, що заявляється, по технічній суті і досягнутому ефекту є спосіб одержання концентрованого оксиду азоту (II), що включає парокисневе окислення аміаку, змішування отриманого нітрозного газу з воднем, каталітичне підрування кисню нітрозного газу, рекуперативне охолодження нітрозного газу з утворенням розчину, що містить 1% мас.  $\text{HNO}_3$ .

При цьому каталітичне підрування кисню нітрозного газу відбувається в реакторі підрування на срібно-марганцевому каталізаторі при температурі 400-450 °C /2/. Цей спосіб одержання концентрованого оксиду азоту (II) в порівнянні з вищезгаданим дає змогу шляхом каталітичного підрування кисню нітрозного газу знизити втрати оксиду азоту (II) на стадії конденсації водяних парів (до 5%) з

1%-ним розчином азотної кислоти, що утворюється. До недоліків відомого технічного рішення потрібно віднести використання для підрування кисню нітрозного газу дорогого дефіцитного срібно-марганцевого каталізатора, наявність додаткового апарату для розміщення цього каталізатора і, як наслідок, високий аеродинамічний опір технологічного тракту.

В основу винаходу поставлено задачу підвищення економічності способу одержання концентрованого оксиду азоту (II) шляхом гомогенного підрування кисню нітрозного газу, що дає змогу забезпечити випущення з технології каталізатора, що містить дорогий метал, та реактора підрування.

Спосіб, що заявляється, відрізняється від прототипу тим, що підрування кисню нітрозного газу відбувається не на каталізаторі, а в газовій фазі (гомогенно) при температурі 600-1100°C (в способі за прототипом реакція підрування кисню нітрозного газу ефективна при температурі до 450°C).

Крім того, в способі, що заявляється, змішування водню з нітрозним газом здійснюють в два і більше ступенів з проміжним рекуперативним охолодженням нітрозного газу. При цьому на перший ступінь змішування водню з нітрозним газом подають до 90°C від загальної кількості водню. Гомо-

(13) C2

(11) 57100

(19) UA

генне підрування кисню нітрозного газу, яке здійснюють при вищій температурі, ніж в способі та прототипом, 800-1100°C, та ступінчате змішування водню з нітрозним газом, дозволяють одержати на стадії конденсації водяних парів розчин азотної кислоти, що містить в собі не більше 1% мас  $\text{HNO}_3$  і концентрований оксид азоту (II) такої ж якості, як у способі за прототипом. При цьому збільшення перепаду температур на котлових елементах реактора окислення аміаку від 1100° до 300°C (за прототипом від 950° до 300°C) дає змогу збільшити на 3% виробток високопотенційної пари в котловій частині реактора.

Додатковим технічним результатом способу, що заявляється, є зниження не менше, ніж в 2 рази, аеродинамічного опору по основному газовому потоку завдяки вилученню з технологічної схеми срібно-марганцевого каталізатора та реактора підрування, що дозволяє збільшити виробток оксиду азоту (II) і гідроксипамісульфату не менше, ніж в 1,3 рази.

Порівняльний аналіз технічного рішення, що заявляється, з прототипом показує, що запропонований спосіб відрізняється новим порядком технологічних операцій і заходів, що дозволяють провести процес в новому апараті у відмінних від відомого способу умовах. Таким чином, спосіб, що заявляється, відповідає критерію винаходу "новизна".

Запропоноване технічне рішення ілюструє принципова технологічна схема одержання концентрованого оксиду азоту (II), представлена фіг 1, а також зведені в таблицю дані, що підтверджують наявність позитивного ефекту. Принципова технологічна схема одержання концентрованого оксиду азоту (II) за прототипом представлена для зрівняння фіг 2, на якій підрування надлишків кисню здійснюють поданням водню в реактор 5.

Запропонований спосіб одержання концентрованого оксиду азоту (II) здійснюють таким чином, реакційну суміш, що містить в собі аміак, кисень та водяну пару направляють в реактор окислення аміаку 1, де на платиновидних каталізаторних сітках при температурі 900-950°C і тиску 0,1МПа аміак окислюють до оксиду азоту (II). Для досягнення максимального перетворення аміаку в оксид азоту (II) підтримують співвідношення аміак/кисень на 8-10% вищим стехіометричного. Утворений нітрозний газ містить, крім оксиду азоту (II), водяні пари, оксид азоту (I), надлишок непрореагованого кисню. З метою одержання максимальної кількості оксиду азоту (II) потрібної якості, кисень нітрозного газу ступінчато підрують в гомогенних умовах при температурі 600-1100°C стехіометричною кількістю водню. Змішування водню з нітрозним газом здійснюють в два і більше ступені з проміжним рекуперативним охолодженням нітрозного газу в котлових елементах 2. При цьому на перший ступінь змішування водню з нітрозним газом подають до 90% від загальної кількості водню. Підрування надлишку непрореагованого кисню нітрозного газу запобігає окисленню NO в  $\text{NO}_2$ , яке спричиняє утворення  $\text{HNO}_3$  в конденсаті.

Ступінчате гомогенне підрування надлишку кисню нітрозного газу здійснюють одночасно з рекуперативним охолодженням нітрозного газу і виро-

бітком додаткової технологічної пари. Далі нітрозний газ доступає в конденсатор-десорбер 3 для розділення його на концентрований оксид азоту (II) і азотнокислий конденсат, і далі в конденсатор 4.

Ступінь підрування кисню, який визначається як відношення кількості кисню, що прореагував внаслідок реакції підрування, до кількості кисню, що міститься в нітрозному газі до реакції підрування (до подачі водню в нітрозний газ), становить 92%. При цьому ступінь стабілізації оксиду азоту (II) дорівнює не менше, ніж 96% (див таблицю). Ступінь стабілізації оксиду азоту (II) визначають як відношення кількості оксиду азоту (II) в нітрозному газі після процесу підрування до кількості його в нітрозному газі до подачі водню.

Запропонований спосіб одержання концентрованого оксиду азоту (II) пояснюється прикладами.

#### Приклад 1

В нітрозний газ, що містить  $\text{NO}$  - 13,10%, об,  $\text{O}_2$  - 1,55% об,  $\text{H}_2\text{O}$  - 84,70% об,  $\text{N}_2$  - 0,65% об, дозують водень в стехіометричному співвідношенні до кисню, що міститься в нітрозному газі, як  $\text{O}_2/\text{H}_2$  - 1/2, при температурі 900°C. Дозування водню здійснюють в реактор окислення аміаку під платиновидні сітки в два ступені з проміжним рекуперативним охолодженням морозного газу. При цьому на перший ступінь змішування водню з нітрозним газом подають 70% (0,7) від загальної кількості водню, на другий ступінь змішування водень подають в частково охолоджений нітрозний газ в кількості 30% (0,3) відповідно. Надлишок кисню з нітрозному газі після проведення процесу підрування становить 0,12% об, а вміст оксиду азоту (II) при цьому - 12,78% об. Таким чином, ступінь підрування кисню буде

$$\frac{1,55 - 0,12}{1,55} = \frac{1,43}{1,55} = 0,92 = 92\%,$$

а ступінь стабілізації відповідно,

$$\frac{12,78}{13,10} = 0,96 = 96\%$$

#### Приклад 2 (за прототипом)

Нітрозний газ вмісту, як в прикладі 1, направляють з реактора окислення аміаку в реактор підрування кисню, сюди ж дозують водень у співвідношенні до кисню, що міститься в нітрозному газі, як 1/2. Процес підрування здійснюють на срібно-марганцевому каталізаторі при температурі 450°C. Ступінь підрування кисню у цьому випадку становить також 92% при ступеневій стабілізації оксиду азоту (II) - 96%.

Додаткові приклади, що ілюструють наявність в запропонованому технічному рішенні позитивного ефекту у порівнянні з прототипом, для наочності зведені в таблицю 1.

Як видно з таблиці, запропонований спосіб одержання концентрованого оксиду азоту (II) забезпечує збереження таких технологічних параметрів, як ступінь підрування кисню і ступінь стабілізації оксиду азоту (II), на тому ж рівні, що і в способі за прототипом, та дозволяє вилучити з технології срібно-марганцевий каталізатор і реактор підрування кисню.

Таким чином, суть винаходу полягає в тому, що запропонована сукупність відмінних ознак спо-

содержания концентрированного оксида азота (II), что включает поддувание кислородного газа в гомогенных условиях при температуре 600-1100°C, смешивания водню с оксидом азота в два и больше ступени, и подачу на первый ступень смешивания водню с оксидом азота до 90% от общей количества водню, позволяет повысить экономичность процесса за счет исключения из эксплуатации дорогостоящего серебро-марганцевого катализатора и реактора поддувания

Дополнительно преимуществом предложенного способа является значительное, не менее, чем в 2 раза, снижение аэродинамического сопротивления по основному газовому потоку, что позволяет увеличить производство концентрированного оксида азота (II) и гидроксилсульфата соответственно в 1,3 раза в сравнении с прототипом

Ожидаемый ежегодный экономический эффект от внедрения предложенного технического решения в условиях Тольяттинского ЗАТ "Куйбишев Азот" составляет не менее 100 тысяч долларов США

### Способ одержання концентрованого оксиду азоту (II)

Таблиця 1

Спосіб	Температура °С	Доля водню на I ступені змішування	Доля водню на II ступені змішування	Ступінь піддування кисню, %	Ступінь стабілізації оксиду азоту (II), %
запропонований	600	0,9	од	92	98
	700	0,8	0,2	92	98
	900	0,7	0,3	92	96
	1100	0,5	0,3/0,2*	92	96
	550	0,9	0,1	89	98
	1150	0,5	0,3/0,2*	90	94
	1000	1,0	-	89	94
Прототип	450	1,0	-	92	96

Примітки \* - доля водню, що подається на III ступінь змішування з оксидом азоту

#### Джерела інформації

- 1 Патент ФРН, 1224715, 1976р., МПК С01 В 21/26
- 2 Патент РФ, 2032613, 1995 р., МПК С01 В 21/26

