

УДК 54-44

## ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Пяткова К.Р., студентка гр.ХНБ-171, IV курс  
Научный руководитель: Золотухина Н.А., к.х.н., доцент  
Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф.Горбачева  
г.Кемерово

В настоящее время в качестве катализатора в производстве азотной кислоты используют сплав платины с палладием и родием. При температуре 650-700°C, реакция каталитического окисления аммиака протекает почти со 100% выходом оксида азота (NO) [1]. В условиях острого дефицита на металлы платиновой группы и их высокой стоимости актуальной становится задача сокращения вложений и потерь платиноидов. Разработано несколько составов оксидных катализаторов, в которых активным компонентом является оксид железа(III), оксид хрома(III), оксид кобальта(II), оксид висмута(III).

Известны следующие виды катализаторов:

- оксидный катализатор, получаемый смешением оксидов алюминия, железа, кальция и хрома с последующим таблетированием и прокаливанием при 875-900°C.

- катализатор окисления аммиака, содержащий 90-95% оксида железа и 5-10% оксида хрома, получаемый смешением нитратов железа и хрома, выдерживанием при 315°C, охлаждением, смешиванием с графитом с последующим таблетированием и прокаливанием при 560-650°C.

В качестве прототипа выбран оксидный катализатор, изготавливаемый в виде таблеток, состоящий из 80% оксида железа и 20% оксида алюминия. Способ приготовления катализатора заключается в смешении оксидов железа и алюминия. Терморазложение катализаторной массы ведут при 600-700°C, измельчают, таблетуют и спекают в виде таблеток.

К недостаткам таблетированных катализаторов относят: значительное газодинамическое сопротивление слоя катализатора и наличие аммиака в газовом потоке. Кроме того, в способах присутствуют водные стадии и стоки, которые необходимо утилизировать, а использование азотнокислых солей приводит к загрязнению воздушного бассейна. В последние годы возрос также дефицит и на исходное железосодержащее сырье - нитрат железа. Кроме того, двухкомпонентные системы не обеспечивают необходимой стабильности работы оксидного катализатора (в виде таблеток)[2].

Задачей, на решение которой направлено изобретение и разработка блочного катализатора сотовой структуры для окисления аммиака на основе доступного сырья - альфа-оксида железа, обладающего высокой активностью и устойчивостью к термоударам, и позволяющего повысить безопасность

процесса за счет снижения гидравлического сопротивления слоя катализатора и стабилизации газового потока.

Результат достигается тем, что в состав катализатора входят, кроме оксидов железа и алюминия, оксид кремния (IV) и оксиды редкоземельных элементов (III) (лантана, церия, празеодима, неодима) и циркония (IV), катализатор готовят в виде блоков сотовой структуры, при этом в качестве исходного железосодержащего сырья используют альфа-оксид железа, в качестве алюминийсодержащего сырья (связующего) используют псевдобемит, в качестве цирконийсодержащего сырья используют оксинитрат циркония (IV), содержащий добавку щелочноземельного катиона, например стронция, в количестве 10% (при таком соотношении катионов циркония и щелочноземельного металла 9:1 при термообработке формируется высокодисперсная кубическая фаза оксида циркония, которая обладает лучшими, по сравнению с грубодисперсной моноклинной фазой чистого оксида циркония, упрочняющими свойствами), в качестве оксидов редкоземельных элементов (РЗЭ) используют более дешевую неразделенную смесь оксидов или карбонатов - мишметалл (в пересчете на оксиды мишметалл обычно содержит оксида лантана 30-33%, оксида церия 45-55%, оксида празеодима 5-6%, оксида неодима 10-13%, оксида самария 1-2%, остальные лантаноиды не более 1%), смешение компонентов производят в кислой среде (растворы уксусной или азотной кислот) до образования пасты, которую формируют методом экструзии в виде блоков сотовой структуры. Введение дополнительных оксидов повышает термостабильность и устойчивость катализаторов к термоударам. Введение ПАВ в состав паст улучшает ее свойства и повышает активность катализаторов.

Таким образом, согласно литературным данным [2], предлагаемый катализатор окисления аммиака на основе оксидов железа и алюминия дополнительно содержит  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  и оксиды РЗЭ, при следующем соотношении компонентов:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  70-94%;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  1-29%;  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  и оксиды РЗЭ 1-29%. При этом катализатор представляет собой блоки сотовой структуры. Сводные данные рассмотренных катализаторов в зависимости от скорости потока, температуры и др. приведены в таблице 1.

Таблица 1

Данные катализаторов для реакции окисления аммиака

Состав катализатора	Скорость потока V, м/с	Температура горячей зоны, T°С	Расстояние горячей зоны от лобового слоя, мм	Селективность, % NO
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{Al}(\text{OH})_3$ , алюмосиликатное волокно, $\text{H}_2\text{O}$ , этиленгликоль, $\text{HNO}_3$ (конц.), +Pt ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 85%, $\text{Al}_2\text{O}_3$ 13%, $\text{SiO}_2$ 2%).	1,25	900	15	95,8
	0,85	950	15	96,3
	1,72	915	30	96,9

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al(OH) <sub>3</sub> , алюмосиликатное волокно, H <sub>2</sub> O, этиленгликоль, HNO <sub>3</sub> (конц.),	1,25	950	10	82,8
	0,85	940	20	82,8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al(OH) <sub>3</sub> , алюмосиликатное волокно, H <sub>2</sub> O, этиленгликоль, уксусная кислота (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 80%, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 18%, SiO <sub>2</sub> 2%).	1,25	935	20	77,7
	0,85	925	10	77,9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al(OH) <sub>3</sub> , алюмосиликатное волокно, H <sub>2</sub> O, этиленгликоль, уксусная кислота+Pt	1,25	920	10	94,5
	1,72	930	20	94,9
	2,25	920	35	93,3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , оксид циркония- стронция, карбоксиметилце ллюлоза (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 94%, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5%, ZrO <sub>2</sub> 1%).	1,25	920	15	81,5
	1,72	940	20	80,5
	0,85	920	10	85,4
	2,25	880	35	80,6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , оксид циркония- стронция, карбоксиметилце ллюлоза+Pt	1,25	920	20	94,1
	1,72	900	20	95,2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , смеси оксидов РЗЭ, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al(OH) <sub>3</sub> , HNO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O, полиэтиленоксид +Pt	1,25	920	20	94,5
	1,72	900	20	95,2
	1,72	950	20	91,3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , смеси оксидов РЗЭ, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al(OH) <sub>3</sub> , HNO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O, полиэтиленоксид (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 75%, оксиды РЗЭ 10%, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 15%)	1,25	910	30	64,9
	0,85	1000	15	53,3

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al(OH) <sub>3</sub> , алюмосиликатное волокно, H <sub>2</sub> O, этиленгликоль, оксинитрат- циркония- стронция+Pt (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 84%, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 13%, ZrO <sub>2</sub> 1%, SiO <sub>2</sub> 2%)	1,25	900	15	97
	1,25	880	15	97
	1,72	900	20	95,2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al(OH) <sub>3</sub> , алюмосиликатное волокно, H <sub>2</sub> O, этиленгликоль, оксинитрат- циркония- стронция	1,25	920	200	47
	0,85	900	20	56
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al(OH) <sub>3</sub> , оксиды РЗЭ, алюмосиликатное волокно, H <sub>2</sub> O, HNO <sub>3</sub> , этиленгликоль +Pt (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 80%, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10%, SiO <sub>2</sub> 5%, 5% оксидов РЗЭ)	1,25	900		82,5
	1,72	920		96,1
	2,25	900		91,4
Прототип (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 80%, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 20%)	2,25	900		90,5

Согласно физико-химическим параметрам приведенные примеры демонстрируют способ приготовления катализатора оптимального состава: 70-94% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1-29% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 1-29% SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, оксидов РЗЭ. Содержание Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в катализаторе менее 70% приводит к снижению селективности, при содержании более 94% блоки не формируются. Введение кремниевых волокон, оксидов РЗЭ и ZrO<sub>2</sub> увеличивает термостабильность и устойчивость катализатора к термоударам. Оптимальной температурой прокаливания является 900-1100°C. Катализатор, отвечающий составу прототипа, после прокаливания при 900°C выдерживает только 7 циклов разогрева-охлаждения.

Таким образом, предлагаемый катализатор готовится из доступного и дешевого сырья без водных стадий и стоков. Благодаря регулярной структуре (блочные сотовые монолиты) позволяет на 20-30% снизить газодинамическое сопротивление слоя катализатора по сравнению с таблетированным оксидным катализатором и, следовательно, энергетические затраты на

подачу газа в реактор. Выравнивание газового потока и его стабилизация позволяют снизить вероятность проскока аммиака и повысить взрывобезопасность процесса, что имеет не мало важное значение. Кроме того, при одинаковой высоте слоя таблетированного и блочного катализатора на 30-40% снижается его вес, что в совокупности со снижением до 50% вложений и затрат платины на ведение процесса дает значительный экономический эффект.

#### **Список литературы:**

1. Ильин, А. П. Производство азотной кислоты: учебное пособие / А. П. Ильин, А. В. Кунин. - 2-е изд., испр. - Санкт-Петербург: Лань, 2013. - 256с.
2. Караваев М.М., Засорин А.П., Клешев Р.Ф. Каталитическое окисление аммиака / М. М. Караваев, А. П. Засорин, Н. Ф. Клещев; Под ред. М. М. Караваева. - М.: Химия, 1983. - 231с.