

УДК 622

## **КАТАЛИЗАТОР ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА В ПРОИЗВОДСТВЕ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ**

Рахимов Б.Ю., студент гр. ХНб-161, IV курс  
Научный руководитель: Буланова Т.В., к.х.н., доцент  
Кузбасский государственный технический университет  
имени Т.Ф. Горбачева  
г. Кемерово

Центральным и востребованным промышленным катализатором окисления аммиака в настоящее время является платина и ее сплавы с палладием и родием. В ситуации сильного металла платиновой группы и их высокой стоимости особенно в свете того, что в процессе эксплуатации часть платины необратимо теряется в результате испарения, актуальной становится задача сокращения вложений и ущерб платиноидов. С целью уменьшения первоначальной массы платиноидного катализатора в производстве азотной кислоты используется двухступенчатое окисление аммиака, когда часть платиноидных каталитических сеток заменяется оксидным, не содержащим драгоценных металлов [1]. Создан ряд составов оксидных катализаторов, в которых активным компонентом является оксид железа, оксид хрома, оксид кобальта, оксид висмута. До этих пор платиноидные катализаторы процесса окисления аммиака производились в облике сеток. Нынче разработаны вязаные катализаторы с более сложным сплетением [1].

Популярен оксидный катализатор, получаемый смешением оксидов алюминия, железа, кальция и хрома с последующим таблетированием и прокаливанием при 875-900°C. Существует 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 [2].

В качестве образца выбран катализатор окисления аммиака на основе альфа-оксида железа и оксида алюминия, содержащий дополнительно оксид кремния или оксид кремния и оксиды редкоземельных элементов (РЗЭ), циркония, изготавливаемый в виде блоков сотовой структуры [2]. К недостаткам известного катализатора следует отнести высокую стоимость редкоземельных элементов, вводимых в состав катализатора для повышения прочности и термостабильности катализатора. Создание решает задачу разработки эффективного катализатора для окисления аммиака. Технический результат-высокая прочность и термостабильность катализатора [2]. Благодаря использованию на второй ступени оксидного катализатора сотовой структуры во – первых, отпадает необходимость применения специальной корзины для формирования слоя катализатора, во – вторых, высокая механическая

прочность катализатора, стойкость к тепловым ударам, а также отсутствие пыли создают однородные условия для фильтрации аммиачно – воздушной смеси ( АВС ) через слой катализатора [1].

Создан катализатор для окисления аммиака до окислов азота, включающий в качестве каталитически активного компонента окислы неблагородных металлов, например, окислы кобальта, нанесенные на носитель монолитной структуры, выполненный из термостойкого материала, например, двуокиси кремния, циркония, магния. Недостатком известного катализатора является неудовлетворительные эксплуатационные свойства, обусловленные быстрой потерей селективности. Предполагается, что потеря селективности исключительно является результатом снижения имеющейся каталитической активности, вызываемого спеканием и отравлением в результате накопления пыли окиси металла на поверхности катализатора [3].

Имеется способ окисления аммиака в оксид азота (II) в агрегатах при атмосферном давлении с использованием в качестве катализатора второй ступени оксидного железохромового катализатора, а в агрегатах под давлением - железоалюминиевого катализатора и катализаторов, содержащих оксиды железа, хрома, стронция и циркония [4]. Катализаторы характеризуются удельной поверхностью 15-20 м<sup>2</sup>/г и изготавливаются в виде таблеток с размером 4-6 мм. На железохромовом катализаторе при концентрации аммиака 10,5 – 11,3 % и температуре 800°С степень конверсии аммиака составляет 93,3 – 98,4 % , на железоалюминиевом катализаторе при температуре 890 - 900°С степень конверсии аммиака составляет 94,4 % , что практически совпадает со степенью конверсии на платиноидном катализаторе. В настоящее время практически во всех промышленных агрегатах процесс окисления аммиака проводят при повышенном давлении. Основным недостатком этого способа окисления аммиака является использование катализатора в виде таблеток, что существенно увеличивает гидравлическое сопротивление, усложняет загрузку и выгрузку оксидного катализатора [4].

Изобретение относится к стабильным однофазным оксидам на основе оксидной системы смешанного ортокобальтата иттрия-гадолиния с общей формулой: Y<sub>1</sub>-XGdXCo<sub>1</sub>-YMnYO<sub>3</sub>, где X больше 0 и меньше 1, Y больше или равен 0 и меньше 1, а M представляет собой металл, выбранный из группы, состоящей из марганца, железа, хрома, ванадия и титана, алюминия или переходного металла, или щелочноземельного металла (группа II A Периодической таблицы). Предпочтительно, чтобы оксидная система имела общую формулу Y<sub>1</sub>-XGdXCoO<sub>3</sub>, где X больше 0 и меньше 1, или Y<sub>1</sub>-XGdXCo<sub>1</sub>-YMnYO<sub>3</sub>, где X больше 0 и меньше 1, Y больше 0 и меньше 1. Настоящее изобретение представляет собой катализатор для окисления аммиака при высоких температурах, обладающей устойчивостью к проблемам гидратации смешанных оксидов, содержащих лантан [5]. Оценка устойчивости к гидратации крупных ионов металлов, которые могут принимать трехвалентное состояние окисления показывает, что кандидатами для этого являются ионы следующих металлов: скандия, иттрия, гадолиния, тербия, диспрозия,

гольмия, эрбия, иттербия и лютеция. Ион скандия исключается, поскольку он слишком мал, чтобы образовать фазу ортокобальтата. Ионы тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, иттербия и лютеция являются подходящими с точки зрения их ионных радиусов и устойчивости к гидратации, но они очень дороги. Однако ионы иттрия и гадолиния отвечают требованиям, установленным для ионных радиусов в трехвалентном состоянии окисления и для устойчивости к гидратации. Иттрий и кобальт в мольном соотношении 1:1 образуют стабильную орторомбическую фазу- ортокобальтат иттрия  $YCoO_3$ . При испытании этой смешанной оксидной фазы в условиях, соответствующих промышленному окислению аммиака (загрузочная смесь, содержащая 10% аммиака, 18% кислорода и инертный газ или азот в оставшейся части, при температуре  $900^{\circ}C$ ), аммиак сгорает до образования смеси  $NO_x(NO+NO_2)$ ,  $N_2$  и  $N_2O$ . Однако селективность по отношению к азотсодержащим оксидам, требующаяся при производстве азотной кислоты ( $NO_x$ ), является более низкой, чем та, что получена с помощью катализаторов на основе платины, и находится на уровне 91,3% [5].

Таблица 1

Характеристика катализаторов

№	Катализатор	Температура, $^{\circ}C$	Выход $NO_x$ , %	Степень конверсии аммиака, после второй ступени, %
1	катализатор окисления аммиака на основе альфа-оксида железа и оксида алюминия, содержащий дополнительно оксид кремния или оксид кремния и оксиды редкоземельных элементов (РЗЭ)	880	82,1	88,3
2	катализатор для окисления аммиака до окислов азота, включающий в качестве каталитически активного компонента окислы неблагородных металлов,	900	-	94
3	Железохромовый катализатор в агрегатах при атмосферном давлении.	800	-	93,3
4	Железоалюминиевый катализатор в агрегатах под давлением	900	-	94,4
5	Катализатор на основе оксидной системы смешанного ортокобальтата иттрия-гадолиния	900	94,6	91,3

### Список литературы :

1. Ильин А. П., Кунин А. В. Производство азотной кислоты: Учебное пособие. – 2-е изд., испр. – СПб.: Издательство «Лань», 2013. – 256 с.
2. Пат. RU 2624218 С1 (РФ). Катализатор окисления аммиака / И.Л. Александровна, В.Ю. Кругляков, М.А. Анатольевич. 2017.
3. Пат. RU 2106908 С1 (РФ). Катализатор для окисления аммиака до окислов азота / Поуль Эрик Хейлунд Нильсен, Кельд Йохансен. 1998.
4. Пат. RU 2127223 С1 (РФ). Способ окисления аммиака с использованием оксидного катализатора сотой структуры / Товарищество с ограниченной ответственностью «Баскей». 1999.
5. Пат. RU 2637939 С2 (РФ). Катализатор окисления аммиака для производства азотной кислоты на основе ортокобальтатов иттрия- гадолиния / Валлер Давид, Гренвольд С.Б, Сали Нибал. 2017.