



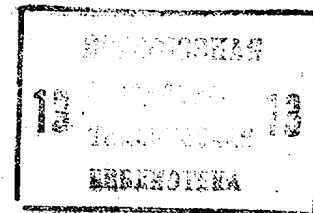
СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) **SU** (11) **1159624** **A**

4(5D) В 01 J 21/06, 23/74;
С 01 В 21/36

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ



- (21) 3676309/23-04
(22) 31.10.83
(46) 07.06.85. Бюл. № 21
(72) В.И. Атрощенко, В.С. Журавская,
А.С. Савенков, Б.М. Блох, Л.П. Бело-
баба, А.Н. Федоров, М.Т. Иващенко,
И.Н. Олейник и Л.В. Музыченко
(71) Харьковский ордена Ленина поли-
технический институт им. В.И. Ленина
(53) 66.097.3(088.8)
(56) 1. Патент Великобритании
№ 1387779, кл. C1A, опублик. 1975.
2. Авторское свидетельство СССР
№ 910182, кл. В 01 J 23/84, 1980
(прототип).

(54)(57) КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ
ОКСИДА АЗОТА (II), включающий оксид
кобальта и модификатор, отлича-
ющийся тем, что, с целью уве-
личения активности катализатора в ин-
тервале температур 300-400°C, он со-
держит в качестве оксида кобальта
оксид кобальта (II, III), а в качест-
ве модификатора - диоксид циркония
при следующем содержании компонен-
тов, мас. %:

Оксид кобальта (II, III)	97,5-99,5
Диоксид циркония	0,5-2,5

(19) **SU** (11) **1159624** **A**

Изобретение относится к катализаторам для окисления оксида азота в производстве азотной кислоты как по существующим схемам, так и в плазменном способе получения азотной кислоты и может найти применение и для очистки воздушного бассейна от оксидов азота (выхлопные газы металлургической промышленности, очистка дымовых газов, выбросы теплоэлектроцентралей и пр.).

Известен катализатор, содержащий оксиды марганца и хрома при следующем содержании компонентов, мас. %: оксиды кобальта или железа, или никеля 5-50, оксид марганца (IV) 50-95 [1].

Катализаторы активны только при низких объемных скоростях газового потока ($2500-10000 \text{ ч}^{-1}$), при большом избытке кислорода $\text{CO}_2:\text{C}_{\text{NO}} > 16$ и высоком времени контактирования - десятки доли секунды.

Наиболее близким к изобретению по технической сущности и достигаемому эффекту является катализатор для окисления оксида азота (II), содержащий оксид кобальта (III) и модификаторы - оксиды марганца (IV) и фосфора (V) при следующем содержании компонентов, мас. %:

Оксид марганца 5 - 7

Оксид фосфора 5 - 8

Оксид кобальта (III) Остальное [2].

Недостатками известного катализатора являются его невысокая активность и недостаточная стабильность.

Так, при использовании нитрозного газа, содержащего 2,5-3,4 об. % кислорода, скорости подачи газа 15000 ч^{-1} при концентрации оксида азота (II) 1,5-1,6 об. %. Максимальная активность катализатора, выраженная степенью окисления оксида азота (II), наблюдается при 350°C и составляет 46,58%. Для интервала температур $300-400^\circ\text{C}$ степень окисления оксида азота (II) изменяется в пределах 35,7-46,58%.

Цель изобретения - увеличение активности катализатора в интервале температур $300-400^\circ\text{C}$.

Поставленная цель достигается тем, что катализатор, содержащий оксид кобальта (II, III) и модификатор, содержит в качестве оксида кобальта оксид кобальта (II, III), а в качестве модификатора диоксид циркония при

следующем содержании компонентов, мас. %:

Оксид кобальта

(II, III) 97,5-99,5

Диоксид циркония 0,5-2,5

Использование изобретения дает возможность увеличить активность катализатора в интервале температур $300-400^\circ\text{C}$ до 38,4-60,7% против 35,7-46,58% по известному катализатору. Отклонение содержания диоксида циркония от указанного интервала вызывает снижение активности катализатора.

Катализатор получают путем смешения нитратов кобальта и циркония, выпаривания, термообработки при температуре не выше 350°C с последующим формированием в присутствии водного раствора азотной кислоты.

Полученные образцы катализатора исследуют в лабораторных условиях на установке проточного типа с объемной скоростью нитрозного газа $15-25000 \text{ ч}^{-1}$, в интервале температур $100-400^\circ\text{C}$. При этом состав нитрозного газа: C_{NO} 0,9-1,3%, CO_2 2,5-4,2%, $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}}$ 3-5%, остальное - азот.

Пример 1. Для приготовления 1 кг катализатора состава: CO_3O_4 99,5%, ZrO_2 0,5% берут азотнокислого кобальта 3607,7 г, азотнокислого циркония 10,85 г. После смешения растворов названных солей проводят выпаривание на песочной бане. Затем прокаливают при температуре, не превышающей 350°C , в течение 3 ч, после чего формуют 1%-ным раствором азотной кислоты. Для исследований активности катализатора берут 16 см^3 его и пропускают газовую смесь с объемной скоростью 15000 ч^{-1} .

В табл. 1 представлена активность катализатора в зависимости от температуры.

Т а б л и ц а 1

Температура, $^\circ\text{C}$	Содержание, %		Степень окисления, %
	NO	O ₂	
100	1,5	2,5	9,0
200	1,58	2,5	17,2
300	1,52	2,85	39,4
350	1,60	2,85	55,0
370	1,60	3,6	56,98
400	1,60	3,6	52,60

Катализатор для 370°C в течение 80 ч не снижает своей активности.

Пример 2. Для приготовления 1 кг катализатора состава: Co_3O_4 99%, ZrO_2 1% берут азотнокислого кобальта 3589,6 г, азотнокислого циркония 21,7 г. Приготовление катализатора аналогично примеру 1. Результаты исследований помещены в табл. 2. Данный состав оптимальный, так как при исследовании катализатор показывает максимальную активность.

В таблице 2 представлена активность катализатора в зависимости от температуры

Т а б л и ц а 2

Температура, °C	Содержание, %		Степень окисления, %
	NO	O ₂	
100	1,5	2,5	10,8
200	1,52	2,5	11,5
300	1,55	2,85	58,0
350	1,58	2,85	60,7

Катализатор при испытании его в течение 200 ч не обнаружил изменения активности, что свидетельствует о его высокой стабильности и связано с введением в состав диоксида циркония. Диоксид циркония, обладая водоотталкивающими свойствами и образуя твердый раствор с оксидом кобальта, способствует повышению кислотостойкости и стабильности катализатора в агрессивных средах. Одновременно достигается ускорение реакции окисления оксида азота в 212-290 раз и увеличе-

Продолжение табл. 2

Температура, °C	Соединение, %		Степень окисления, %
	NO	O ₂	
370	1,60	3,40	60,0
400	1,50	3,40	55,7

В интервале 300-350°C катализатор не снижает активности в течение 200 ч.

Пример 3. Способ приготовления катализатора аналогичен примеру 1, только для приготовления 1 кг катализатора состава: Co_3O_4 97,5%, ZrO_2 2,5% берут азотнокислого кобальта 3534 г, азотнокислого циркония 87,2.

В табл. 3 приведена сравнительная оценка активности катализаторов при концентрации NO 1,5-1,6 об.%, кислорода 2,5-3,4% и скорости подачи газа 15000 ч⁻¹.

Т а б л и ц а 3

Температура, °C	Степень окисления, %, катализатора				
	известного	0,5% ZrO_2	1% ZrO_2	2,5% ZrO_2	20% ZrO_2
150	8,45	9,0	10,8	11,2	7,65
200	15,6	17,2	11,5	12,3	7,92
300	35,7	39,4	58,0	38,4	8,2
350	46,58	55,0	60,7	47,1	8,0
400	41,33	56,2	60,0	48,0	39,62

ние степени окисления оксида азота вплоть до равновесного значения.

Применение катализатора в промышленных условиях позволяет значительно сократить окислительный объем, а это связано с уменьшением металлозатрат на окислительное сооружение. Кроме того, дополнительное окисление нитрозных газов на катализаторе играет положительную роль на стадии подготовки его к абсорбции. При этом используется теплота реакции окисления аммиака, сокращается расход подава-

емого воздуха (~ в пять раз) для дополнительного окисления оксида в диоксид азота, что в свою очередь позволяет сократить расход энергосре-

дств на сжатие воздуха. Увеличение окисленности нитрозного газа дает возможность повысить концентрацию азотной кислоты ~ на 3%.

Редактор Аг. Шандор

Составитель Т. Белослюдова
Техред С.Йовжий

Корректор Е. Сирохман

Заказ 3626/7

Тираж 541

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ИПИ "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4