



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **113811** (13) **C2**  
(51) МПК

**C01B 21/26** (2006.01)

**B01J 23/83** (2006.01)

**B01J 23/84** (2006.01)

**B01J 21/10** (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

## (12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

<p>(21) Номер заявки: <b>а 2016 00942</b></p> <p>(22) Дата подання заявки: <b>05.02.2016</b></p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: <b>10.03.2017</b></p> <p>(41) Публікація відомостей про заяву: <b>25.08.2016, Бюл.№ 16</b></p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: <b>10.03.2017, Бюл.№ 5</b></p>	<p>(72) Винахідник(и): <b>Савенков Анатолій Сергійович (UA), Масалітіна Наталія Юріївна (UA)</b></p> <p>(73) Власник(и): <b>НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ", вул. Фрунзе, 21, м. Харків-2, 61002 (UA)</b></p> <p>(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: RU 2102135 C1, 20.01.1998 RU 2185237 C1, 20.07.2002 RU 2430782 C1, 10.10.2011 GB 1236819 A, 23.06.1971 WO 98/25698 A1, 18.06.1998 DE 3126675 A1, 05.05.1982 Slavinskaya E.M. Studies of the mechanism of ammonia oxidation into nitrous oxide over Mn-Bi-O/<math>\alpha</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst / E.M. Slavinskaya, S.A. Veniaminov, P. Notté [et al.] // J. Catal. - 2004. - V. 222, N. 1. - P. 129–142</p>
---	---

## (54) КАТАЛІЗАТОР ОКИСНЕННЯ АМОНІАКУ В НІТРОГЕН (I) ОКСИД

### (57) Реферат:

Винахід належить до галузі хімічна промисловість. Запропонований каталізатор містить манган (III) оксид Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, вісмут (III) оксид Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, купрум (II) оксид CuO та церій (IV) оксид CeO<sub>2</sub> при відповідному масовому співвідношенні. Винахід забезпечує високу селективність за нітроген (I) оксидом та зменшення виходу NO.

UA 113811 C2



Винахід належить до галузі хімічна промисловість і може бути використаний для одержання каталізаторів окислення амоніаку повітрям у виробництві нітроген (I) оксиду - закису азоту. Нітроген (I) оксид знаходить застосування в хімічній промисловості як м'який окислювач для отримання різних кисневмісних вуглеводнів.

5 Відомий каталізатор окиснення амоніаку в нітроген (I) оксид, який містить мас. %: 5-35  $MnO_2$ , 4,5-30  $Bi_2O_3$ , 35-90,5  $Al_2O_3$  [1]. Проведення процесу за температури 350 °C та за концентрацій амоніаку  $NH_3$  - 9 об. %, кисню  $O_2$  - 9 об. %, решта - гелій He в реакційній суміші, дозволило отримати наступні показники процесу: ступінь перетворення амоніаку  $NH_3$   $\alpha_{NH_3} = 99,2\%$ , селективність по  $N_2O$   $\alpha_{N_2O} = 87\%$  та по  $NO$   $\alpha_{NO} = 2,8\%$ , що є недоліком процесу.

10 За технічною суттю та ефектом, який досягається найбільш близьким до описаного винаходу є каталізатор окиснення амоніаку до нітроген (I) оксиду, що містить манган-вісмутувий оксидний активний компонент, нанесений на носій  $MgO$  або  $BaO$ , що містить  $Fe_2O_3$  та  $CaO$  [2]. Як активний компонент каталізатор містить композицію перовскіту  $Mn_{1-x}R_{1-x}O_3$ , де R - рідкоземельний елемент La, який вибраний із ряду: ітрій, лантан, церій, самарій. На каталізаторі складу, мас. %: 25,0  $MnBi_{0,20}La_{0,07}O_{2,4}$  - 0,005  $Fe_2O_3$  - 2,0  $CaO$  - 74,995  $MgO$  за температури 15 350 °C та реакційної суміші складу: 8 об. %  $NH_3$ , 9 об. %  $O_2$ , He - решта, отримано: селективність за нітроген (I) оксидом  $\alpha_{N_2O} = 87,8\%$ , та селективність за нітроген (II) оксидом складає  $\alpha_{NO} = 0,2\%$ ,  $X_{NH_3} = 99,9\%$ .

20 До недоліків цього каталізатора відноситься невисока селективність по нітроген (I) оксиду  $\alpha_{N_2O} = 87,8\%$  і відповідно достатньо висока селективність по нітроген (II) оксиду  $\alpha_{NO} = 0,2\%$ .

Для усунення вказаних недоліків запропоновано каталізатор для окислення амоніаку в нітроген (I) оксид, який містить манган (III) оксид  $Mn_2O_3$  та вісмут (III) оксид  $Bi_2O_3$ , та як промотори використовують купрум (II) оксид  $CuO$  та церій (IV) оксид  $CeO_2$ .

25 В основу винаходу поставлена задача збільшення ступеню окиснення до нітроген (I) оксиду  $\alpha_{N_2O}$  та зменшення виходу  $NO$ . Задача досягається тим, що запропонований каталізатор містить манган (III) оксид  $Mn_2O_3$ , вісмут (III) оксид  $Bi_2O_3$ , купрум (II) оксид  $CuO$  та церій (IV) оксид  $CeO_2$ . Введення в каталізатор на основі манган оксиду та вісмут оксиду як промоторів оксидів  $CuO$  та  $CeO_2$  сприяє утворенню аніонних вакансій, що забезпечує високу селективність по нітроген (I) оксиду  $\alpha_{N_2O}$  та зменшення виходу  $NO$ .

30 Технологія каталізатору включає змішування і термічне розкладання нітратів марганцю, вісмуту, церію та міді, подрібнення, зволоження розчином алюміній оксинітрату, формування прутків, пров'ялювання, пропікання.

35 Пропоновані і відомі зразки каталізаторів випробували в реакції окиснення амоніаку киснем повітря на установці проточного типу за атмосферного тиску, температури 340-350 °C, лінійної швидкості 2,5-5 м/с, вміст амоніаку в суміші 9 %.

Результати випробування представлені в таблиці 1.

Запропонований винахід ілюструється наступними прикладами.

40 Приклад 1. Для приготування 1 кг каталізатора беруть наважки нітратних солей мангану, вісмуту, купруму та церію, змішують, піддають термічному розкладанню в печі за температури 350 °C до повного видалення нітроген оксидів. Отриманий порошок подрібнюють, додають алюміній оксинітрату  $Al(OH)_2NO_3 \cdot 1,5H_2O$ , перемішують, формують, пров'ялюють на повітрі, пропікають за температури 300 °C протягом 5-6 годин, потім за температури 500 °C протягом 2-3 годин.

45 Змішування нітратів мангану, вісмуту, міді та церію в заданих кількостях проводиться так, щоб співвідношення всіх компонентів у перерахунку на оксиди було наступним  $Mn_2O_3$  - 67,0 мас. %,  $Bi_2O_3$  - 13,5 мас. %,  $CuO$  - 15,0 мас. %;  $CeO_2$  - 2,5 мас. %;  $Al_2O_3$  - 2 мас. %.

Приклад 2. Каталізатор готують по прикладу 1.

50 Змішування нітратів мангану, вісмуту, міді та церію в заданих кількостях проводиться так, щоб співвідношення всіх компонентів у перерахунку на оксиди було наступним  $Mn_2O_3$  - 55,0 мас. %,  $Bi_2O_3$  - 22 мас. %,  $CuO$  - 18,0 мас. %;  $CeO_2$  - 3,0 мас. %;  $Al_2O_3$  - 2 мас. %.

Приклад 3. Каталізатор готують по прикладу 1.

Змішування нітратів мангану, вісмуту, міді та церію в заданих кількостях проводиться так, щоб співвідношення всіх компонентів у перерахунку на оксиди було наступним  $Mn_2O_3$  - 64,0 мас. %,  $Bi_2O_3$  - 20 мас. %,  $CuO$  - 11,0 мас. %;  $CeO_2$  - 3,0 мас. %;  $Al_2O_3$  - 2 мас. %.

55 Приклад 4. Каталізатор готують по прикладу 1.

Змішування нітратів мангану, вісмуту, міді та церію в заданих кількостях проводиться так, щоб співвідношення всіх компонентів у перерахунку на оксиди було наступним  $Mn_2O_3$  - 62,5 мас. %,  $Bi_2O_3$  - 20 мас. %,  $CuO$  - 12,0 мас. %;  $CeO_2$  - 3,5 мас. %;  $Al_2O_3$  - 2 мас. %.

Приклад 5. Каталізатор готують по прикладу 1.

5 Змішування нітратів мангану, вісмуту, міді та церію в заданих кількостях проводиться так, щоб співвідношення всіх компонентів у перерахунку на оксид було наступним  $Mn_2O_3$  - 69,0 мас. %,  $Bi_2O_3$  - 20 мас. %,  $CuO$  - 6,5 мас. %;  $CeO_2$  - 2,5 мас. %;  $Al_2O_3$  - 2 мас. %.

Приклад 6. Каталізатор готують по прикладу 1.

10 Змішування нітратів мангану, вісмуту, міді та церію в заданих кількостях проводиться так, щоб співвідношення всіх компонентів у перерахунку на оксиди було наступним  $Mn_2O_3$  - 64,0 мас. %,  $Bi_2O_3$  - 15 мас. %,  $CuO$  - 16,5 мас. %;  $CeO_2$  - 2,5 мас. %;  $Al_2O_3$  - 2 мас. %.

Приклад 7. Каталізатор готують по прикладу 1.

15 Змішування нітратів мангану, вісмуту, міді та церію в заданих кількостях проводиться так, щоб співвідношення всіх компонентів у перерахунку на оксиди було наступним  $Mn_2O_3$  - 64,0 мас. %,  $Bi_2O_3$  - 18 мас. %,  $CuO$  - 11,5 мас. %;  $CeO_2$  - 4,5 мас. %;  $Al_2O_3$  - 2 мас. %.

Приклад 8. Каталізатор готують по прикладу 1.

20 Змішування нітратів мангану, вісмуту, міді та церію в заданих кількостях проводиться так, щоб співвідношення всіх компонентів у перерахунку на оксид було наступним  $Mn_2O_3$  - 55,0 мас. %,  $Bi_2O_3$  - 18 мас. %,  $CuO$  - 22,0 мас. %;  $CeO_2$  - 3,0 мас. %;  $Al_2O_3$  - 2 мас. %.

Приклад 9. Каталізатор готують по прикладу 1.

20 Змішування нітратів мангану, вісмуту, міді та церію в заданих кількостях проводиться так, щоб співвідношення всіх компонентів у перерахунку на оксиди було наступним  $Mn_2O_3$  - 63,0 мас. %,  $Bi_2O_3$  - 20 мас. %,  $CuO$  - 10,0 мас. %;  $CeO_2$  - 5,0 мас. %;  $Al_2O_3$  - 2 мас. %.

Приклад 10. Каталізатор готують по прикладу 1.

25 Змішування нітратів мангану, вісмуту, міді та церію в заданих кількостях проводиться так, щоб співвідношення всіх компонентів у перерахунку на оксиди було наступним  $Mn_2O_3$  - 56,0 мас. %,  $Bi_2O_3$  - 20 мас. %,  $CuO$  - 20,0 мас. %;  $CeO_2$  - 2,0 мас. %;  $Al_2O_3$  - 2 мас. %.

Приклад 11. Каталізатор готують по прикладу 1.

30 Змішування нітратів мангану, вісмуту, міді та церію в заданих кількостях проводиться так, щоб співвідношення всіх компонентів у перерахунку на оксиди було наступним  $Mn_2O_3$  - 64,0 мас. %,  $Bi_2O_3$  - 18,5 мас. %,  $CuO$  - 9,0 мас. %;  $CeO_2$  - 6,5 мас. %;  $Al_2O_3$  - 2 мас. %.

В таблиці надано порівняльну характеристику каталітичних властивостей зразків каталізаторів різного складу та прототипу.

Таблиця

Порівняльна характеристика каталітичних властивостей зразків каталізаторів різного складу та найближчого аналога

№	Найменування	Селективність по $N_2O$ , $\alpha_{N_2O}$ , %	Селективність по $NO$ , $\alpha_{NO}$ , %	Ступінь перетворення $NH_3$ , $X_{NH_3}$ , %
1	Найближчий аналог	87,8	0,2	99,2
2	Приклад 1	93,5	0,04	99,9
3	Приклад 2	91,5	0,065	99,9
4	Приклад 3	93,5	0,042	99,9
5	Приклад 4	93,0	0,035	99,9
6	Приклад 5	93,45	0,06	99,9
	Приклад 6	92,5	0,056	99,9
	Приклад 7	92,8	0,035	99,9
	Приклад 8	91,9	0,065	99,9
	Приклад 9	93,5	0,025	99,9
	Приклад 10	92,5	0,036	99,9
	Приклад 11	91,8	0,06	99,9

35

Аналіз даних таблиці показує, що використання каталізатору дозволяє підвищити селективність за нітроген (I) оксидом порівняно з найближчим аналогом з 87,8 % до 92,5-93,5 % та знизити селективність за нітроген (I) оксидом порівняно з найближчим аналогом з 0,2 % до

0,025-0,05 % за рахунок додавання до марганець-вісмутного каталізатору купрум (II) оксиду та церій (IV) оксиду.

Джерела інформації:

1. Патент. RU № 2102135, B01J23/18. Каталізатор для получения закиси азота / Мокринский В.В.; Славинская Е.М.; Носков А.С.; Золотарский И.А.; заявитель и собственник патента Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской Академии наук - заявл. 10.12.1996, опубл. 20.01.1998.
2. Патент RU № 2214306, МПК<sup>7</sup> B01J23/84. Каталізатор получения закиси азота и способ / Мокринский В.В., Носков А.С.; заявитель и собственник патента Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской Академии наук - заявл. 27.06.2002, опубл. 27.09.2003.

#### ФОРМУЛА ВІНАХОДУ

- 15 Каталізатор окиснення амоніаку в нітроген (I) оксид, що містить манган (III) оксид та вісмут (III) оксид, який **відрізняється** тим, що додатково містить купрум (II) оксид та церій (IV) оксид, при наступному співвідношенні компонентів, мас. %:
- |                                |           |
|--------------------------------|-----------|
| манган (III) оксид $Mn_2O_3$   | 57,0-67,5 |
| вісмут (III) оксид $Bi_2O_3$   | 15,0-20,0 |
| купрум (II) оксид $CuO$        | 10,0-20,0 |
| церій оксид (IV) $CeO_2$       | 2,0-5,0   |
| алюміній (III) оксид $Al_2O_3$ | 2,0-2,5.  |

20

---

Комп'ютерна верстка Т. Вахричева

---

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

---

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601