

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **037167**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.02.12

(51) Int. Cl. **C01B 21/20** (2006.01)
H05H 1/24 (2006.01)

(21) Номер заявки
201900233

(22) Дата подачи заявки
2019.05.17

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИДОВ АЗОТА**

(43) **2020.11.30**

(56) **BY-C1-22300**
US-A1-20140251787
US-A-4287040
RU-C1-2360863
WO-A1-2008008572
RU-C1-2116960

(96) **2019/EA/0054 (BY) 2019.05.17**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ "ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ ПРОБЛЕМ"
БЕЛОРУССКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО
УНИВЕРСИТЕТА (BY)**

(72) Изобретатель:
**Мартынюк Виктор Иванович,
Зеленин Виктор Алексеевич, Сенько
Сергей Федорович, Быченко Дмитрий
Сергеевич, Савицкий Александр
Александрович, Любимов Александр
Геннадьевич (BY)**

(57) Изобретение относится к области химической технологии, в частности к конверсии газов в электрическом разряде, и может быть использовано для получения оксидов азота из воздуха, расщепления углеводородов, получения озона, дожига дымовых газов и т.п. Задачей заявляемого технического решения является повышение КПД процесса за счет повышения плотности плазмы. Поставленная задача решается тем, что в способе получения оксидов азота, включающем подачу воздуха в разрядную камеру через слой расположенного на катоде электропроводного порошка с расходом, обеспечивающим его псевдооживление, возбуждение тлеющего разряда в области разрядного промежутка между катодом и анодом и сбор продуктов конверсии на выходе из разрядной камеры поглотителем, на рабочую камеру дополнительно воздействуют переменным магнитным полем так, что вектор магнитной индукции перпендикулярен направлению потока воздуха. Сущность заявляемого технического решения заключается в увеличении количества столкновений между частицами за счет увеличения длины их траектории. Увеличение общего количества столкновений приводит к увеличению числа результативных столкновений и обеспечивает повышение КПД.

037167
B1

037167
B1

Изобретение относится к области химической технологии, в частности, к конверсии газов в электрическом разряде, и может быть использовано для получения оксидов азота из воздуха, расщепления углеводородов, получения озона, дожига дымовых газов и т.п.

Проблема получения связанного азота обусловлена его химической инертностью и огромным значением его соединений практически во всех сферах жизнедеятельности человека: в сельском хозяйстве (удобрения), военной и космической технике (взрывчатые вещества, ракетные топлива), электронике (обработка полупроводниковых материалов) и т.д. Первым и самым главным этапом получения соединений азота в настоящее время является получение азотной кислоты. Ее производство является одним из основных процессов химической промышленности.

В настоящее время основным способом получения азотной кислоты является каталитическое окисление аммиака с образованием оксидов азота и последующее их поглощение водой [1]. При этом данный процесс, как правило, совмещают с процессом получения аммиака из азота воздуха и водорода, полученного, в свою очередь, из углеводородного сырья. Таким образом, в одном цикле осуществляется расщепление углеводородов, синтез аммиака, его окисление до оксидов азота и поглощение полученных оксидов водой. Несмотря на широкое использование данного способа, он характеризуется существенными недостатками, среди которых в первую очередь следует отметить высокую сложность и многостадийность процесса, затем взрыво- и пожароопасность, а также необходимость использования углеводородного сырья, ресурсы которого являются невосполнимыми.

В связи с этим все больше внимания в последнее время уделяется синтезу оксидов азота из воздуха при воздействии на него электрических разрядов. Этот процесс известен давно, однако его практическая реализация сталкивается с рядом трудностей, главной из которых является чрезвычайно высокая себестоимость готового продукта, обусловленная высокими затратами электроэнергии.

Известен способ получения оксида азота, раскрытый в [2] и включающий подачу воздуха со скоростью 2 л в минуту в разрядную камеру с межэлектродным промежутком 3 мм и воздействие на подаваемый воздух в области разрядного промежутка электрическими импульсами чередующейся полярности напряжением 15 кВ с длительностью 2 мкс с частотой от 500 до 2500 Гц. Образующаяся смесь оксида и диоксида азота поступает в выпускной канал разрядной камеры и абсорбируется поглотителем.

Главным недостатком прототипа является чрезвычайно низкий коэффициент полезного действия (КПД) процесса, обуславливающий высокую себестоимость готового продукта и малую производительность, что накладывает существенные ограничения на область его использования. Эти особенности процесса обусловлены малым объемом генерируемой плазмы вследствие небольшого расстояния между электродами и непроизводительными затратами энергии на поддержание электрического разряда при атмосферном давлении, приводящими к чрезмерному разогреву газовой смеси. Реакция образования оксида азота из азота и кислорода при высокой температуре является обратимой, что требует принудительного охлаждения и, соответственно, приводит к необоснованному увеличению затрат энергии на получение конечного продукта.

Наиболее близким к изобретению, его прототипом, является способ получения оксидов азота, включающий подачу воздуха в разрядную камеру через слой расположенного на катоде электропроводного порошка с расходом, обеспечивающим его псевдооживление, возбуждение тлеющего разряда в области разрядного промежутка между катодом и анодом, и сбор продуктов конверсии на выходе из разрядной камеры поглотителем [3].

Подача рабочего газа приводит к "закипанию" слоя электропроводного порошка на катоде, что позволяет существенно снизить рабочее напряжение и многократно увеличить объем генерируемой плазмы. Использование "кипящего" катода позволяет значительно увеличить КПД процесса по сравнению с приведенными выше аналогами и за счет этого значительно расширить его технические возможности.

Недостатком прототипа является недостаточно высокий КПД процесса, связанный с особенностями траектории движения заряженных частиц в межэлектродном пространстве. КПД процесса конверсии газов определяется долей "результативных" столкновений атомов, т.е. таких столкновений, которые приводят к возникновению их химического взаимодействия с образованием продукта конверсии. В общем случае доля "результативных" столкновений зависит от энергии ионов, определяемой напряжением между электродами, и возрастает при повышении напряжения. Однако повышение напряжения между электродами приводит к контракции разряда, разогреву плазмы и снижению КПД за счет уменьшения объема плазмы и существенного повышения скорости обратной химической реакции, т.е. разложения образовавшегося NO на исходные азот и кислород. Общее количество столкновений зависит от длины траектории ионов и заряженных частиц в межэлектродном пространстве. Перемешивание кипящего слоя восходящим потоком газа заметно увеличивает эту длину за счет турбулентности, что дает преимущества прототипу перед аналогами. Однако постоянное напряжение между электродами в процессе работы устройства приводит к минимизации длины пути заряженных частиц при их движении от катода к аноду, ионы стремятся преодолеть это расстояние по прямой. Плотность плазмы, определяемая количеством заряженных частиц на единицу ее объема, оказывается ниже реально возможной, что не позволяет достичь максимального КПД.

Таким образом, особенности траектории заряженных частиц в процессе работы прототипа не по-

зволяют достичь максимальной эффективности горения плазмы и приводят к снижению КПД.

Задачей заявляемого технического решения является повышение КПД процесса за счет повышения плотности плазмы.

Поставленная задача решается тем, что в способе получения оксидов азота, включающем подачу воздуха в разрядную камеру через слой расположенного на катоде электропроводного порошка с расходом, обеспечивающим его псевдооживление, возбуждение тлеющего разряда в области разрядного промежутка между катодом и анодом, и сбор продуктов конверсии на выходе из разрядной камеры поглотителем, на рабочую камеру дополнительно воздействуют переменным магнитным полем так, что вектор магнитной индукции перпендикулярен направлению потока воздуха.

Сущность заявляемого технического решения заключается в увеличении количества столкновений между частицами за счет увеличения длины их траектории. Увеличение общего количества столкновений приводит к увеличению числа результативных столкновений и обеспечивает повышение КПД.

Воздействие на рабочую камеру переменным магнитным полем с вектором индукции магнитного поля, перпендикулярным направлению потока газа, приводит к возникновению дополнительного воздействия на движущиеся заряженные частицы плазмы рабочего газа. Траектория их движения в переменном магнитном поле становится спиралеобразной и за счет этого удлиняется. Это приводит к увеличению количества столкновений между отдельными ионами и радикалами, количества элементарных актов взаимодействия и, соответственно, к повышению плотности плазмы. В результате этого КПД процесса возрастает. Дополнительным преимуществом заявляемого способа является повышение стойкости разряда к контракции, что позволяет использовать более высокие плотности тока и тем самым повысить производительность процесса конверсии.

Конкретные параметры переменного магнитного поля задаются на основании фактических размеров рабочей камеры, а также в зависимости от материала (магнитных свойств) и дисперсности частиц порошка. Положительный эффект достигается уже при значениях напряженности магнитного поля

$H \approx 0,5 \text{ Ахм}^{-1}$. С увеличением H положительный эффект усиливается.

Верхняя граница значений H ограничивается лишь конструктивными особенностями электромагнитов, совместимых с конкретными рабочими камерами. Частота магнитного поля также особой роли не играет, поскольку положительный эффект наблюдается уже на достаточно низких частотах (порядка нескольких десятков Гц). Высокие частоты, требующие специальных источников питания, могут быть использованы в особых случаях формирования плазмы. Магнитное поле может быть создано при помощи одного или нескольких электромагнитов, как снабженных магнитопроводами (полюсными наконечниками), так и без них.

С практической точки зрения наиболее удобны электромагниты, питающиеся от стандартной сети переменного тока напряжением 220 В и частотой 50 Гц через понижающий трансформатор. В подавляющем большинстве случаев это позволяет реализовать процессы синтеза оксидов азота в широком интервале режимов горения плазмы при атмосферном давлении.

Таким образом, переменное магнитное поле, воздействующее на рабочую камеру перпендикулярно направлению потока воздуха, увеличивает длину траектории заряженных частиц в межэлектродном пространстве и увеличивает количество столкновений между ними, приводящими к увеличению выхода оксидов азота, т.е. к повышению КПД.

Сущность заявляемого технического решения поясняется чертежами фиг. 1 и фиг. 2, где приведена схема реализации процесса (вид сбоку и сверху, соответственно). На чертежах приняты следующие обозначения:

- 1 - штуцер подачи газа;
- 2 - разрядная камера;
- 3 - решетка;
- 4 - порошок;
- 5 - анод;
- 6 - источник электропитания;
- 7 - полюсный наконечник;
- 8 - электромагнит;
- 9 - магнитопровод;
- 10 - источник питания электромагнита;
- 11 - основание;
- 12 - штуцер отвода газа;
- 13 - абсорбер.

Воздух через штуцер подачи газа 1 подается в разрядную камеру 2, установленную вертикально. В нижней части разрядной камеры 2 установлены решетка 3 с расположенным на ней слоем электропроводного порошка 4. Решетка 3 и порошок 4 совместно образуют катод. Под давлением подаваемого воздуха порошок 4 "закипает" и заполняет пространство разрядной камеры 2, приближаясь к аноду 5. На решетку 3 и анод 5 подается напряжение от источника электропитания 6. Между несущими отрицатель-

ные заряды частицами "закипевшего" порошка 4 и анодом 5 возникает электрический разряд, возбуждающий тлеющий разряд (плазму) практически во всем объеме разрядной камеры 2 (за исключением пространства за пределами электродов). Переменное магнитное поле, создаваемое в объеме разрядной камеры 2 между полюсными наконечниками 7 электромагнитами 8, приводит к увеличению длины траектории заряженных частиц в межэлектродном пространстве. Магнитопровод 9 служит для формирования замкнутой магнитной системы. На электрические заряды, например электроны e , расположенные в объеме разрядной камеры 2, действует вектор постоянного электрического поля E , определяемый рабочим напряжением и направленный от анода к катоду, и дополнительно вектор переменной магнитной индукции B , определяемый частотой рабочего напряжения электромагнитов 8 и направленный перпендикулярно E от южного полюсного наконечника к северному. Это приводит к изменению траектории электронов из прямолинейной в спиралевидную, повышению плотности плазмы и стабилизации ее горения в течение всего технологического цикла. Управление характеристиками переменного магнитного поля осуществляется при помощи источника питания электромагнита 10. В простейшем случае в качестве этого источника может быть использован понижающий лабораторный трансформатор (ЛАТР), снабженный вольтметром и амперметром. Режим горения плазмы задается в соответствии с требованиями техпроцесса и регулируется расходом газа, напряжением между электродами, силой протекающего тока и напряженностью переменного магнитного поля. При этом начинается синтез оксида азота NO , который тут же окисляется кислородом воздуха и образовавшимся в тлеющем разряде озоном до диоксида азота NO_2 . Невысокая температура протекания процесса предотвращает протекание обратной реакции разложения оксида азота на азот и кислород. Охлаждения разрядной камеры либо электродов, как правило, не требуется, поскольку их нагрев минимален. В случае использования "жестких" режимов синтеза избыточное тепло утилизируется за счет нагрева массивного основания 11, что предупреждает также выгорание относительно тонкой решетки 3. Далее газовая смесь минует анод 5 и через штуцер отвода газа 12 поступает в абсорбер 13, где образовавшиеся оксиды азота (NO_2 и остатки NO) поглощаются водой или иным реагентом (например, водным раствором щелочи, соли и т.п. Остатки непрореагировавшего воздуха поступают на выход.

Заявляемый способ испытывали следующим образом. В нижней части полого кварцевого цилиндра внутренним диаметром 29 мм впаивали основание катода, выполненное из нержавеющей стали, на котором была смонтирована решетка, изготовленная из ниобия. Решетка содержала 35×35 рядов отверстий размером 50×50 мкм. Затем припаивали воронку также из кварцевого стекла со штуцером для подачи газа. В верхней части цилиндра впаивали решетку из ниобия, служащую анодом, с размером ячеек 1×1 мм. Размер ячеек этой решетки выбран с тем условием, чтобы через нее была возможность беспрепятственного заполнения рабочей камеры электропроводным порошком. Расстояние между верхней и нижней решетками составило 50 мм. Затем поверх решетки в верхней части цилиндра припаивали штуцер отвода газа. Электрические выводы решеток выведены на внешнюю поверхность кварцевого цилиндра. Через штуцер отвода газа полученную рабочую камеру заполняли порошком никеля марки ПНЭ ГОСТ 9722-79 на высоту слоя, равную 25 мм. Нижняя решетка со слоем порошка никеля и металлическим основанием при этом образовали катодный узел. К электрическим выводам решеток присоединены электроды источника электропитания соответствующей полярности. Максимальное напряжение источника питания составило 15000 В, максимальный ток 0,1 А. В качестве электромагнитов использовали катушки, содержащие по 2000 витков провода ПЭВ 0,2, намотанных на каркас из диэлектрического материала. Магнитопровод изготавливали наборным из листового электротехнической стали марки 2212 толщиной 0,5 мм. Выводы катушек присоединяли к выводам ЛАТРа, снабженного вольтметром и амперметром. ЛАТР подключали к сети переменного тока напряжением 220 В и частотой 50 Гц.

Через входной штуцер с помощью компрессора подавали атмосферный воздух с расходом 1,5-10 л/мин. После образования "кипящего слоя" высотой от 30 до 48 мм для зажигания плазмы на электроды устройства подавали кратковременный импульс напряжением 12000 В и "подхватывающее" напряжение 1000 В. После этого добивались максимальной яркости горения плазмы, регулируя скорость подачи газа и силу тока, который составил 0,07 А. Потребляемая мощность, таким образом, составила 70 Вт. Объем светящейся области составил ~ 33 см³. На выводы электромагнитов подавали напряжение от ЛАТРа и выбирали такое его значение, при превышении которого яркость свечения плазмы не увеличивалась. В этом случае достигалась максимально возможная плотность плазмы, обеспечивающая максимальный КПД процесса.

Конвертируемую газовую смесь с полученным оксидом азота далее подавали в абсорбер и пропускали через барботер с эталонным объемом водного раствора гидроксида натрия с добавкой фенолфталеина в качестве индикатора рН. КПД процесса оценивали по скорости нейтрализации эталонного раствора оксидами азота и определяли по времени его обесцвечивания (при взаимодействии оксидов азота с гидроксидом натрия образуется натриевая селитра, что приводит к обесцвечиванию малинового раствора щелочи). Время обесцвечивания эталонного объема раствора щелочи составило 0,50-0,55 мин при использовании прототипа и 0,35-0,40 мин при использовании заявляемого технического решения.

Таким образом, заявляемое техническое решение по сравнению с прототипом позволяет существ-

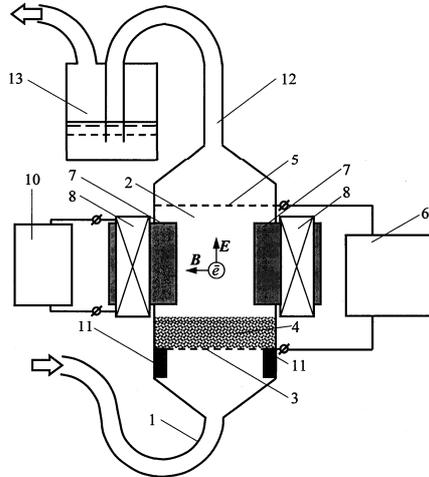
венно повысить КПД процесса за счет увеличения плотности плазмы.

Источники информации:

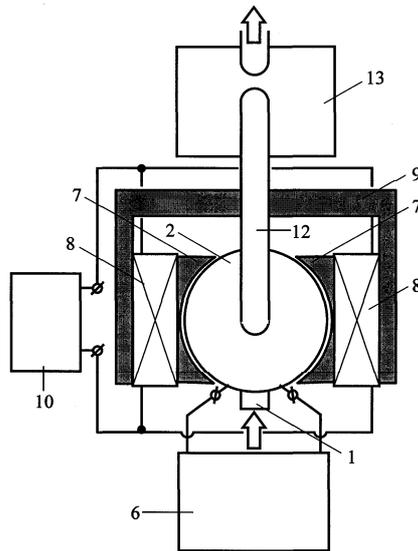
1. Н.И. Воробьев. Технология связанного азота и азотных удобрений. Тексты лекций. Минск: БГТУ, 2011, 216 с.
2. Буранов С.Н., Карелин В.И., Селемир В.Д., Ширшин А.С. Устройство для получения окиси азота. Патент РФ 2553290. Оpubл. 10.06.2015.
3. Мартынюк В.И., Зеленин В.А., Сенько С.Ф., Яковлева М.А. Способ получения оксидов азота. Патент РБ 22300. Оpubл. 30.12.2018.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Способ получения оксидов азота, включающий подачу воздуха в разрядную камеру через слой расположенного на катоде электропроводного порошка с расходом, обеспечивающим его псевдооживление, возбуждение тлеющего разряда в области разрядного промежутка между катодом и анодом и сбор продуктов конверсии на выходе из разрядной камеры поглотителем, отличающийся тем, что на рабочую камеру дополнительно воздействуют переменным магнитным полем так, что вектор магнитной индукции перпендикулярен направлению потока воздуха.



Фиг. 1



Фиг. 2



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2