



УКРАЇНА

(19) UA (11) 77149 (13) C2
(51) МПК (2006)
B01J 20/04
B01J 20/22
C01B 21/38 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ СОРБЕНТУ ДЛЯ УЛОВЛЮВАННЯ БЛАГОРОДНИХ МЕТАЛІВ У ВИРОБНИЦТВІ АЗОТНОЇ КИСЛОТИ

1

2

(21) 2002031806

(22) 05.03.2002

(24) 15.11.2006

(46) 15.11.2006, Бюл. № 11, 2006 р.

(72) Лавренко Антоніна Олександрівна, Лобойко Олексій Якович, Гринь Григорій Іванович, Федорченко Тетяна Вікторівна, Козуб Павло Анатолійович, Дейнека Дмитро Миколайович

(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"

(56) SU 1720706, A1, 23.03.1992

SU 1353501, A1, 23.11.1987

SU 1699597, A1, 23.12.1991

RU 2009995, C1, 30.03.1994

RU 2006285, C1, 30.01.1994

GB 830674, 16.03.1960

US 5122185, A, 16.06.1992

US 3434826, 25.03.1969

US 4239833, 16.12.1980

EP 0077121, B2, 30.11.1994

ATROSCHENKO V.I., KARGIN S.I. TECHNOLOGIJA AZOTNOJ KISLOTY. M.: KHIMIJA.- 1970.- 497PP.

SAVENKOV A.S., NABOKA M.N., LUBCHENKO V.YA. KATALIZATORY V AZOTNOJ PROMYSHLENNOSTI.- KHARKOV: VYSHCHA SHKOLA/- 1977.- 73-88 PP.

(57) Спосіб одержання сорбенту на основі лужно-земельних металів для уловлювання благородних металів у виробництві азотної кислоти, який **відрізняється** тим, що сорбент виготовляють із оксидів або карбонатів та хлоридів кальцію і магнію та вигоряючої добавки – полістиролу у кількості 1 - 5% формуванням гранул заданої форми, що містять після термообробки оксид кальцію 50-75%, оксид магнію - 20-35% та їх хлориди 5-15%.

Винахід відноситься до галузі одержання азотної кислоти і може бути використаний на виробництвах великотонажного хімічного комплексу України для запобігання втрат платиноїдного каталізатора, що використовується на стадії окислення аміаку до оксидів азоту.

Відомі способи уловлювання часток платиноїдного каталізатора, що втрачаються у хімічному процесі, за допомогою сіток із сплаву, до складу якого як основний компонент входить палладій, а також інші метали (золото, ніобій, тантал і торій) [1, 2]. Основним недоліком цих способів є висока ціна матеріалу сіток, а також втрати цих металів у процесі експлуатації сіток, що робить використання цих способів економічно недоцільним.

Удосконалений спосіб уловлювання втрат платиноїдних часток [3] дозволяє зменшити втрати благородних металів за рахунок використання одночасно шару сіток із сплаву палладія і золота і шару газопроникного поглинача на основі оксиду кальцію й оксиду алюмінію. Однак застосування другого шару поглинача не забезпечує високого

ступеня уловлювання часток палладія, платини і золота (ступінь уловлювання не перевищує 65%) за рахунок низького вмісту вільного оксиду кальцію, що є основною поглинаючою речовиною, і не вирішує проблему великих одноразових вкладень при реалізації способу, оскільки перший шар все одно виконується з благородних металів.

Спосіб уловлювання втрат платиноїдів природними сполуками, що містять оксиди або карбонати кальцію, магнію, стронцію [4] забезпечує 88-96% ступінь уловлювання платини. Недоліками даного способу є мала кислотостійкість сорбенту, неможливість виготовлення з нього часток потрібної форми, нестійкість складу сорбенту, низька вологостійкість, нестабільна пористість і міцність.

Найбільш близьким за технічною сутністю до способу, що заявляється, є спосіб зменшення втрат благородних металів, що полягає в застосуванні сорбенту, виготовленого з карбонату кальцію і кордиериту в масовому співвідношенні 1:(1-3,2) з пластифікатором - олеїновою кислотою і петролатумом, узятих у співвідношенні до карбонату каль-

(13) C2

(11) 77149

(19) UA

цію 1:(0,07-0,2):(0,25-0,6) і вигоряючою добавкою в співвідношенні 1:(0,15-0,55) [5].

Основним недоліком способу-прототипу є неможливість одержання високого вмісту благородних металів у відпрацьованому сорбенті, що об'єктивно обумовлено високим вмістом оксиду кремнію в складі сорбенту. Підвищений вміст даного компонента призводить до зв'язування вільного оксиду кальцію в неактивні стосовно благородних металів сполуки, а також не дозволяє одержати сорбент із високою пористістю з утворення плівки із силікатів кальцію. У результаті цього концентрація благородних металів у відпрацьованому сорбенті не перевищує 0,5%.

Крім того, наявність силікатів у складі сорбенту вимагає підвищених температур обпалу, необхідності використання складного устаткування для гарячого формування і ускладнює наступне вилучення благородних металів із відпрацьованого сорбенту.

Таким чином, зазначені недоліки способу-прототипу об'єктивно закономірні, оскільки вони визначаються хімізмом взаємодії компонентів сорбенту між собою і з благородними металами і їх не можна усунути в рамках прототипу.

В основі запропонованого винаходу поставлено задачу шляхом використання сорбенту, сформованого із суміші оксидів кальцію, магнію, їх хлоридів та вигоряючої добавки знизити втрати благородних металів у виробництві азотної кислоти, при цьому запропонований винахід дозволяє:

1. досягти концентрації платинових металів у відпрацьованому сорбенті 2,7%;
2. створювати сорбент заданого складу, пористості та питомої поверхні при збереженні достатньої міцності;
3. створювати частки заданої форми методом вологого формування;
4. спростити процес вилучення благородних металів з відпрацьованого сорбенту.

Істотною відмінністю передбачуваного винаходу від способу-прототипу, що забезпечує технічний результат є те, що суміш оксидів кальцію, магнію та вигоряючої добавки змішується з розчином хлоридів магнію або кальцію створює таким чином масу, що легко піддається формуванню й утворює після прокалки міцну і одночасно пористу композицію з високим вмістом сполук кальцію і магнію. Кількість вихідних компонентів беруть таку, щоб забезпечити склад сорбенту в %мас.: оксид кальцію 50-75, оксид магнію 20-35, хлориди - 5-15. Оптимальні умови застосування сорбенту для сучасного технологічного процесу окислення аміаку передбачають його розміщення безпосередньо під каталітичними сітками, але не ближче ніж 100мм від нижньої каталізаторної сітки. Висота шару повинна складати 50-150мм.

Нами встановлено, що використання сорбенту відповідно до патенту, що заявляється, дозволяє досягти 85% ступеня уловлювання благородних металів при вмісті їх у відпрацьованому сорбенті до 2,7%. Крім того, запропонований сорбент має такі переваги перед прототипом, як простота виготовлення, доступність вихідних матеріалів, можливість варіювання складу в залежності від умов експлуатації сорбенту, достатньо висока вологос-

тійкість і кислотостійкість, простота наступної переробки.

Позитивний ефект, що спостерігається в запропонованому патенті, можна пояснити цілим рядом взаємозалежних обставин.

По-перше, для виготовлення сорбенту використовується суміш із сполук лужноземельних металів (оксидів, карбонатів або хлоридів), що мають найбільшу уловлюючу здатність відносно металів платинової групи. При цьому склад сорбенту дозволяє досягти їх максимально можливого вмісту.

По-друге, введення до складу сорбенту одночасно сполук магнію і хлоридів призводить до утворення в'язучої композиції, що дозволяє формувати частки сорбенту довільної форми, пористості і міцності у вологому стані з наступним їх обпалом. При цьому сполуки магнію, на відміну від сполук кремнію не призводять до значного зниження уловлюючої здатності сорбенту, оскільки не зв'язують їх у неактивні сполуки типу силікатів.

По-третє, додавання до складу вихідної суміші уловлюючої маси полістиролу сприяє формуванню пористої структури сорбенту з утворенням пор заданого розміру, що відповідає розмірам платиноїдних часток, що втрачаються платиноїдними сітками - 1000-40000Å.

У такому способі концентраційні межі складу визначаються заданими експлуатаційними властивостями сорбенту. Збільшення кількості оксиду магнію в його складі понад 35% знижує ступінь уловлювання благородних металів до 20-30%, а зниження кількості оксиду магнію нижче 15% знижує міцність готового сорбенту до 0,3-0,4МПа. Хлориди мають в'язучі властивості, тому зниження їх кількості в сорбенті менш ніж 5% знижує міцність, вологостійкість і кислотостійкість сорбенту нижче вимог промисловості. У той же час, збільшення кількості хлоридів більше ніж 20% зменшує пористість сорбенту і знижує його уловлюючу здатність до 20-30%. Додавання полістиролу збільшує пористість з 20% до 50% завдяки чому вміст платиноїдів у сорбенті збільшується з 1,5 до 2,7%, але одночасно зменшується його міцність з 0,7 до 0,4МПа. Таким чином кількість полістиролу, який додається в початкову суміш, як вигоряюча (пороутворююча) добавка обмежується нижньою величиною міцності адсорбенту.

Спосіб здійснюють таким чином:

Для виготовлення сорбенту змішують 0,2-0,35кг оксиду магнію і 0,65-0,8кг оксиду кальцію, 0,01-0,05кг полістиролу, до яких додають 600-700мл розчину хлоридів кальцію або магнію сумарною концентрацією 100-300г/л. Обсяг розчину підбирають такий, щоб забезпечити вологість маси, що є достатньою для формування гранул заданої форми. Отримані гранули висушують при температурі до 423К і піддають обпалу при температурі 1173-1223К протягом 2-5 годин.

Приклад 1. Для виготовлення сорбенту змішують 320г оксиду магнію з 680г оксиду кальцію, 50г полістиролу і 170г хлориду кальцію з 530мл води. Вологу масу перемішують, формують з неї гранули заданої форми і після висушування обпалюють при 1173-1223К протягом 2-5 годин. Готовий сорбент містить у перерахунку на оксиди і хлориди іони, %: оксид магнію - 28, оксид кальцію - 63, хло-

рид-іон - 9. За 2000год роботи шару сорбенту 150мм у контактному апараті при 0,6МПа і навантаженні 50000м³/год вміст платиноїдов у сорбенті досяг 2,7%, а ступінь уловлювання 85% від загальної кількості платиноїдов, що виносяться з нітрозним газом. Міцність сорбенту досягає 0,4МПа пористість 50%.

Приклад 2. Аналогічно прикладу 1 виготовляють сорбент з добавкою 30г полістиролу. Склад готового сорбенту % - оксид магнію - 20, оксид кальцію - 73, хлорид-іон - 7. За 1000год роботи шару сорбенту 50мм у контактному апараті при 0,6МПа і навантаженні 60000м³/год вміст платиноїдів у сорбенті досяг 1,5%, а ступінь уловлювання 50% від загальної кількості платиноїдов, що виносяться з нітрозним газом. Міцність сорбенту - 0,7МПа, пористість 20%.

Приклад 3. Аналогічно прикладу 1 виготовляють сорбент з добавкою 10г полістиролу. Склад готового сорбенту, %: оксид магнію - 35, оксид кальцію - 50, хлорид іони - 15. За 1500год роботи шару сорбенту 100мм у контактному апараті при 0,6МПа і навантаженні 55000м³/год вміст гаїатиноїдів у сорбенті досяг 2,0%, а ступінь уловлювання

70% від загальної кількості платиноїдов, що виносяться з нітрозним газом. Міцність сорбенту - 0,6МПа, пористість - 30%.

Таким чином, використання сорбенту на стадії окислення аміаку у виробництві азотної кислоти дозволяє досягти 85% ступеня уловлювання благородних металів при вмісті їх у сорбенті до 2,7%. Сорбент може бути виготовлений з використанням стандартного устаткування у виді гранул довільної форми методом вологого формування або екструзії. Для виробництва сорбенту не потрібно наявності дорогих реагентів і великих початкових вкладень. Сорбент має достатню для промислової експлуатації вологостійкість і кислотостійкість. Міцність гранул сорбенту дорівнює 0,4-0,7МПа.

Джерела інформації:

1. Пат. США №3434826. С22В11/02, 25.03.1969.
2. Пат. США №5122185. С22В11/02, 16.07.1992.
3. Пат. РФ №2009995. С01В21/26, В01J23/56. Опубл. 30.03.94.
4. Пат. Великобританії. №830674, С22В11/02. Опубл. 16.03.1960.
5. АС СРСР №1720706. В01J20/30, В01D53/02. Опубл. 23.03.92.