



УКРАЇНА

(19) UA (11) 49863 (13) C2
(51) B 01J 8/00, 35/04, 23/56, C 01D 21/26МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) ПРИСТРІЙ ДЛЯ УЛОВЛЮВАННЯ ПЛАТИНОЇДІВ ПРИ КАТАЛІТИЧНОМУ ОКИСЛЕННІ АМІАКУ

1

2

(21) 98063144

(22) 16 06 1998

(24) 15 10 2002

(31) 97109973

(32) 27 06 1997

(33) RU

(46) 15 10 2002, Бюл. № 10, 2002 р.

(72) Тимофеев Николай Иванович, RU, Богданов Владимир Иванович, RU, Дмитриев Виктор Александрович, RU, Гушин Григорий Михайлович, RU, Шведов Анатолий Викторович, RU, Уткин Валентин Васильевич, RU, Логнов Николай Дмитриевич, RU

(73) Открытое акционерное общество "Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов", RU

(56) FR 2559787 A1, C 22B 11/02, 23 08 1985

RU 2009995 C1, C 01B 21/26, B 01J 23/56, 30 03 1994

RU 2017520 C1, B 01J 37/00, 35/04, 23/40, 15 08 1994

RU 2065327 C1, B 01J 23/42, 35/04, C 01B 21/26, 20 08 1996

RU 2094118 C1, B 01J 23/42, 35/04, C 01B 21/26, 27 10 1997

(57) 1 Пристрій для уловлювання платиноїдів при каталітичному окисленні аміаку, який включає сітки-уловлювачі із сплаву на основі паладію та роздільні сітки з жаростійкої сталі, який відрізняється тим, що містить сітки-уловлювачі, сплетені з дроту діаметром 0,06 - 0,12 мм,

щільністю 225 - 1024 вічка/см², з яких першими у напрямку руху газу встановлені сітки меншої щільності, які розташовані пакетами по 2-4 сітки з обертом напрямків ниток у сусідніх сітках на кут 45°, при цьому пакети розміщені між роздільними сітками, сплетеними з дроту діаметром 0,12 - 0,4 мм, щільністю 49 - 225 вічка/см², причому сітки-уловлювачі виготовлені із сплаву на основі паладію з доданням 9 мас % платини та 0,5 мас % вольфраму або із сплаву на основі паладію з доданням 5 мас % нікелю та 0,2 мас % вольфраму, або із сплаву на основі паладію із доданням 5 мас % вольфраму та 0,1 мас % ітрію, або із сплаву на основі паладію з доданням 5 мас % платини, 5 мас % міді та 0,1 мас % ітрію

2 Пристрій за п. 1, який відрізняється тим, що перші у напрямку руху газу сітки-уловлювачі виготовлені або з дроту більшого діаметру, або усі сітки-уловлювачі виготовлені з дроту однакового діаметру

3 Пристрій за п. 1, який відрізняється тим, що останньою у напрямку руху газу встановлена одна сітка-уловлювач більшої щільності

4 Пристрій за п. 1, який відрізняється тим, що останнім у напрямку руху газу встановлений пакет з двох сіток-уловлювачів різної щільності

5 Пристрій за п. 1, який відрізняється тим, що він складається з сіток-уловлювачів або однакових, або таких, що відрізняються за складом сплавів

Винахід відноситься до області устаткування для виробництва азотної кислоти, зокрема, до сіток для уловлювання платиноїдів при каталітичному окисленні аміаку

Під час процесів окислювання аміаку, при виробництві азотної кислоти з використанням платинових каталізаторів, відбувається втрата платиноїдів. Ці втрати складають 20 - 40% від маси встановленого каталізатора, і за умови відсутності системи вловлювання, вони стають беззворотними. Втрата платинового каталізатора відбувається в наслідок окислювання нитки каталізатора до оксидів та наступного випаровування цих оксидів,

а також з причини механічного руйнування сіток

В теперішній час, для вловлювання платиноїдів, спільно з каталізаторами в агрегатах по окислюванню аміаку встановлюються сітки-вловлювачі з сплавів благородних металів та вбирачі на основі лужно-земельних металів. З загальнодоступної патентної інформації відомі пристрої для вловлювання платиноїдів, виконані у вигляді пакету сіток. Відома сітка з благородних металів для вловлювання металів платинової групи I, зокрема, платини при окислюванні аміаку (патент ПНР 107548, B01J 23/96, C01B 21/26, заяв. 09 07 77 р., опубл. 15 08 80 р.). Сітка щодо цього винаходу містить

(13) C2

(11) 49863

(19) UA

платину поряд із дротом, що вловлює, з відомих благородних металів. Формою для використання платини або платинового сплаву є дрот, до того ж цей дрот розміщений поміж дротом, що використовується для вловлювання. У плетеві сітки дрот з платини або її сплаву покладений по основі чи по потоку сітки у одному напрямку.

Проте, недоліком відомої сітки є те, що через наявності вплетеного в неї дроту з платини знижується ступінь вловлювання платини. Платина, що випаровується з платинового дроту, несеться газовим потоком і не влучає на вловлюючий дрот даної сітки. Крім того, вловлюючий дрот має більш низьку каталітичну активність, і головне, селективність по відношенню NO, тому встановлення такої сітки на дільницях, де є непрореагований аміак, приведе до зниження частки основного продукту NO в газах після каталізатора. При встановленні ж такої сітки в дільницях, де вже немає аміаку, вона не буде працювати як каталізатор, і наявність платини призведе до невинновданого зростання її вартості. Проте, наявність у сітці двох різноманітних сплавів ускладнює переробку відходів, що утворюються при виготовленні сітки, і завдяки цьому призводить до зростання її вартості.

Відома сітка з благородних металів для вловлювання металів платинової групи, зокрема, платини при окислюванні аміаку (патент № 107549, B01J 23/26, заяв 09 07 77 р, опубл 15 08 80 р). Щодо визначеного винаходу сітка в плетеві містить дрот з благородних металів різної товщини, проте різниця між діаметрами дротів встановлює від 30 до 1000%. При цьому більш товстий дрот розташовується поміж нитками більш тонкого дроту через кожні 10 - 200 ниток. Дрот виконаний з сплаву, що містить 80% паладію і 20% золота. Сітки-вловлювачі щодо відомого патенту відрізняються високою міцністю та ефективністю процесу вловлювання й позитивно впливають на перебіг процесу, підвищуючи його продуктивність. Однак, збільшення різниці між діаметрами дротів до 1000% недоцільно, так як збільшення діаметру дроту призводить до зменшення її питомої поверхні та збільшуються витрати драгметалів без підвищення вловлюючої спроможності пакету-вловлювача. Крім того, виконання сіток із більшим вмістом золота (20%) різко збільшує їхню вартість, а їхнє використання супроводжується чималими втратами золота.

Відома вдосконалена сітка для вловлювання платини, зокрема, при синтезі азотної кислоти, спосіб її виготовлення та використання цієї сітки (патент Франції № 2559787, C22B 11/02, 7/00, B01J 24/42, 23/90, заяв 22 08 84 р, опубл 23 09 85 р). Сітка виконана з паладія або зі сплаву паладія з 10% золота і сплетена з дроту, що має овальне поперечне сечення.

Недоліком відомої сітки є складність її виготовлення. При механічному розплющуванні дроту можуть бути скривлення вічок, що веде до нерівномірності полотнища і за рахунок цього нерівномірному заростанню окремих ділянок платинодами. Крім того, застосування пакету сіток з однаковим числом вічок, призводить до більш сильного насичення платиною перших за ходом газу сіток, їх швидкому заростанню і зростанню аеродинамічно-

го опору. До недоліків відомої сітки можна віднести також наявність у системі великої кількості золота, і, отже, його втрати.

По технічній сутності більш близьким до об'єкту, що пропонується, є пакет вловлюючих сіток, що використовується у засобі окислення аміаку по патенту РФ № 2009995, C01B 21/26, B01J 23/56, заяв 16 11 92 р, опубл 30 03 , 6 №6). Процес окислення здійснюється на пакеті сіток з благородних металів, обраних із групи, що містять платину, родій, паладій та золото, і вловлюванням з газової суміші легких платиноідів за допомогою пакету сіток та шару сорбенту. Пакет сіток-вловлювачів включає 3 сітки з сплаву паладій - 10% золота з діаметром дроту 0,092мм та щільністю 1024 вічка/см², що встановлюється за каталізаторними сітками по ходу газу з стандартного сплаву за складом: платина - 15% паладія - 3,5% родію - 0,5% рутенію.

Недоліком відомих вловлюючих сіток є їхнє нерівномірне насичення платиною при однаковій щільності і діаметру дроту всіх сіток у пакеті. Сильне заростання першої сітки, яка вловлює 40 - 50% від загальної кількості вловленої пакетом платини зменшує отвір у сітці та призводить до різкого збільшення аеродинамічного опору системи по мірі експлуатації. Все це зменшує ефективність вловлювання платини та скорочує термін служіння вловлювача. Крім того, недоліком відомих сіток є наявність великої кількості золота в системі вловлювання та його втрати.

Завданням, на вирішення якого направлено винахід, що пропонується, є підвищення ступеня вловлювання платини, збільшення терміну служби сіток-вловлювачів і зниження вкладення платини та драгметалів.

Поставлене завдання досягається тим, що пристрій для уловлювання платиноідів при каталітичному окисленні аміаку, включає сітки-вловлювачі з сплаву на основі паладія і розділювальні сітки з жаростійкої сталі, згідно винаходу, містить сітки-вловлювачі, сплетені з дроту діаметром 0,06 - 0,12мм, щільністю 225 - 1024 вічка/см², з яких першими за напрямком руху газу встановлені сітки меншої щільності, розташовані пакетами по 2 - 4 штуки з розгортанням напрямків ниток у сусідніх сітках на кут 45°, при цьому пакети розташовані між розділювальними сітками, сплетеними з дроту діаметром 0,12 - 0,4мм, щільністю 49 - 225 вічок/см², причому сітки-вловлювачі виконані з сплаву на основі паладія з додатками 9 мас % платини і 0,5 мас % вольфраму, або з сплаву на основі паладія з додатками 5 мас % нікелю і 0,2 мас % вольфраму, або сплаву на основі паладія з додатками 5 мас % вольфраму і 0,1 мас % трю, або сплаву на основі паладія з додатками 5 мас % платини, 5 мас % міді і 0,1 мас % трю.

При цьому перші за напрямком руху газу сітки-вловлювачі виконані з дроту або більшого діаметру, або всі сітки-вловлювачі виконані з дроту однакового діаметру.

Крім того, у кінці пристрою (за напрямком руху газу) встановлена одна сітка-вловлювач більшої щільності, або пакет з 2-х сіток-вловлювачів різної щільності. При цьому пристрій може складатися з сіток-вловлювачів з різних сплавів.

Встановлення сіток-вловлювачів меншої щільності першими за напрямком руху газу обумовлено тим, що відразу за каталізатором здійснюється найбільш інтенсивна реакція вловлювання платини і перші менш щільні сітки, навіть при швидкому збільшенні діаметру їхніх ниток у результаті осадження платини, довго зберігають низький аеродинамічний опір. Концентрація платини на поверхні перших за рухом газу сіток-вловлювачів сягає понад 60%, а на останніх сітках різко падає. Таким чином, пакет поволі насичується і може ефективно працювати більш тривалий термін.

Встановлення рідких сіток по 2 - 4 штуки з розгортанням ниток у сусідніх сотках під кутом 45° забезпечує збільшення поверхні сіток, які обдуває газовим струмом, що підвищує вловлюючу спроможність пакету.

Наявність розділювальних сіток жаростійкої сталі, встановлених у вловлюючому пакеті, поперше, збільшує механічну тривкість пакету, по-друге, перешкоджає злипанню сіток, і як наслідок, їхньому швидкому заростанню, а також править для вирівнювання струму і швидкості газів по перетину всього пакету. Крім того, розділювальні сітки дозволяють поділити шари сіток із різних сплавів після їхньої експлуатації. Самі паладієві сітки є каталізатором окислення аміаку, а при насиченні їхньої поверхні платиною каталітична активність даної системи різко зростає і стає порівнянною з активністю каталізатора на основі платини. Тому сітки-вловлювачі використовуються ще і як другий щабель реакції окислення аміаку, що в цілому підвищує ефективність всього процесу і дозволяє скоротити кількість каталізаторних платинових сіток на 20 - 40%.

З виявленого рівня техніки в цій галузі відомо, що в якості матеріалу, з якого виробляють сітки-вловлювачі, найчастіше використовуються сплави палладія з золотом або сріблом. Для усунення недоліків, притаманних цим сплавам, у якості матеріалу сіток, що заявляються, випробувані і пропонуються сплави на основі палладію, леговані трієм, з додатками вольфраму або кольорових металів. Легування трієм або вольфрамом значно підвищує жаростійкість сплаву при температурі експлуатації сіток. Крім того, вольфрам, випаровуючись, прискорює дифузію платини у паладій. Використання додатків нікелю, міді, вольфраму, платини збільшує механічну тривкість сіток. Найбільш ефективним додатком є вольфрам. У сплаві на основі палладію, що містить 5% вольфраму і 0,1% трію, вольфрам дозволяє збільшити межу тривкості і плинності в 3 рази. Таким чином, використання складів, що пропонуються, із вищезазначеними ознаками винаходу призводить до збільшення терміну служіння сіток-вловлювачів. Завдяки використанню для сіток-вловлювачів сплавів, що пропонуються, значно зменшується видаток палладію.

Наведемо приклади, що підтверджують можливість здійснення винаходу.

Приклад 1

На агрегаті УКЛ-7 випробовувано пристрій з 8 сіток-вловлювачів і 5 розділювальних сіток. Сітки-вловлювачі з сплаву на основі палладію з утриманням 5% нікелю і 0,2% вольфраму, 6 сіток-

вловлювачів з 8 мали щільність 256 вічок/см² (рідкі), 2 сітки - 1024 вічка/см² (часті). Розділювальні сітки виготовлені з жаростійкої сталі марки Х23Ю5Т.

Порядок встановлення сіток у напрямку руху газової суміші наступний:

- за пакетом з 8 каталізаторних сіток щільністю 1024 вічка/см² і діаметром дроту 0,092мм з сплаву на основі платини, що містить 15% паладію, 3,5% родію і 0,5% рутенію, через розділювальну сітку з дроту діаметром 0,2мм плетивом 144 осередків/см² поміщали 2 рідкі вловлюючі сітки першу з дроту діаметром 0,12мм, другу - з дроту діаметром 0,09мм, сітки були розгорнуті одна по відношенню до іншої (в напрямку ниток) на кут 45° ,

- далі, після розділювальної сітки з дроту діаметром 0,2мм, плетивом 144 вічка/см² розміщували, з розгортанням на кут у 45° , 3 рідкі вловлюючі сітки з дроту діаметром 0,09мм і щільністю 256 вічок/см²,

- тоді, після розділювальної сітки з дроту діаметром 0,2мм, плетивом 144 вічка/см² розміщували одну густу вловлюючу сітку з дроту діаметром 0,09мм і щільністю 1024 вічка/см²,

- після цього, через розділювальну сітку з дроту діаметром 0,2мм плетивом 144 вічка/см², розміщували, з розгортанням на кут у 45° , дві вловлюючі сітки з дроту діаметром 0,09мм першу - рідку, щільністю 256 вічок/см², другу - густу, щільністю 1024 вічка/см²,

- завершувала пакет розділювальна сітка з дроту діаметром 0,4мм, плетивом 49 вічок/см². Термін служіння пристрою склав 120 днів, ступінь вловлювання платини - 70%.

Приклад 2

Випробування проведені на агрегаті середньоготиску АК-72. Черга встановлення сіток наступна:

- за пакетом з 4 каталізаторних сіток щільністю 1024 вічка/см² і діаметром дроту 0,092мм з сплаву на основі платини, що містить 15% паладію, 3,5% родію і 0,5% рутенію, через розділювальну сітку з жаростійкої сталі з дроту діаметром 0,12мм, плетивом 256 вічок/см², розміщували 2 рідкі вловлюючі сітки з дроту діаметром 0,12мм плетивом 256 вічок/см² з сплаву на основі палладію, що містить 5% вольфраму і 0,1% трію, сітки розгорнуті одна по відношенню до іншої (в напрямку ниток) на кут у 45° ,

- далі, після розділювальної сітки з дроту діаметром 0,4мм, плетивом 49 вічок/см², розміщували густу вловлюючу сітку з дроту діаметром 0,09мм, щільністю 1024 вічка/см² з сплаву на основі палладію, що містить 5% платини, 5% міді і 0,1% трію,

- тоді, після розділювальної сітки, розміщували густу вловлюючу сітку з дроту діаметром 0,076мм, щільністю 1024 вічка/см² з того ж сплаву (на основі палладію з 5% платини, 5% міді і 0,1% трію),

- завершувала пакет розділювальна сітка з дроту діаметром 0,4мм, плетивом 49 вічок/см². Термін служіння пристрою склав 200 днів, ступінь вловлювання платини - 94%.

Після закінчення випробувань пристрій був витягнутий з апарату, сітки розділені і зважені. Сітки-вловлювачі з благородних металів добре відокремилися від розділювальних сіток з нержавіючої сталі, хоча і зазнали істотних змін, їхня сумарна

вага збільшилася, вони стали крихкими, але не розсіпалися. Структура ниток характеризувалася сильною шпаристістю і розпушенням матеріалу. Максимально досягнута концентрація платини на поверхні першої за рухом газу сітці складала приблизно 61%. Різне зниження концентрації платини до 12% на останній сітці свідчить про те, що вловлювання йде ефективно вже на першій парі сіток, а на останній - концентрація парів різко падає, тобто пристрій навіть після закінчення роботи далеко від насичення і міг би ефективно працювати ще тривалий час.

Аналогічним чином були виконані і випробування пристроїв з інших сплавів, що пропонуються, на основі паладію. Результати випробувань подані в

таблиці.

Експериментальні дослідження пристрою для охоплення платиноідів при каталітичному окисненні аміаку довели, що, у порівнянні з пристроями аналогічного призначення, пристій, що заявляється, забезпечує

- підвищення ступеня вловлювання платини,
- збільшення терміну служіння,
- додатковий ступінь окислення аміаку (працює як каталізатор) і за рахунок цього скорочення кількості встановлених каталізаторних сіток на 20 - 40%,
- скорочення видатку драгметалів при виготовленні пакету сіток за рахунок зниження вкладень платини

Таблиця

Результати випробувань пристрою, що заявляється

Склад сплаву сіток-вловлювачів, мас. %	Термін служіння, днів	Настановна вага драгметалів у пакеті-вловлювачі, кг	Ступінь вловлювання платини, %	Втрати каталітичної системи Р + Р + А, мг/т к-ти	Вага каталізаторних сіток, кг
1	2	3	4	5	6
Агрегат високого тиску (7,5атм)					
платина - 9 вольфрам - 0,5 паладій - решт	120	6,9	73,0	45	16,2
нікель - 5 вольфрам - 0,2 паладій - решт	120	6,4	68,0	43	15,9
вольфрам - 5 ітрій - 0,1 паладій - решт	120	6,4	68,0	43	15,9
платина - 5 мідь - 5 ітрій - 0,1 паладій - решт	120	6,5	75,0	40	16,0
золото - 10 паладій - решт *)	90	7,2	61,0	72	16,3
Агрегат середнього тиску (3,5атм)					
платина - 9 вольфрам - 0,5 паладій - решт	200	19,4	94,2	5	43,2
нікель - 5 вольфрам - 0,2 паладій - решт	200	18,4	94,3	4	43,1
вольфрам - 5 ітрій - 0,1 паладій - решт	200	18,5	94,4	4	43,3
платина - 5 мідь - 5 ітрій - 0,1 паладій - решт	200	18,6	94,2	4	43,0
золото - 10 паладій - решт *)	188	19,6	94,1	5	43,4

*) найбільш близький аналог

ДП «Український інститут промислової власності» (Укрпатент)
вул. Сим'ї Хохлових, 15, м. Київ, 04119, Україна
(044) 456 – 20 – 90

ТОВ «Міжнародний науковий комітет»
вул. Артема, 77, м. Київ, 04050, Україна
(044) 216 – 32 – 71