



УКРАЇНА

(19) UA (11) 39766 (13) A

(51) 7 B01J35/00, B01J35/04,  
35/10МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИ

## ОПИС

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ  
НА ВИНАХІДвидається під  
відповідальність  
власника  
патенту

## (54) КАТАЛІЗАТОРНИЙ БЛОК І СПОСІБ ЙОГО ВИГОТОВЛЕННЯ

(21) 2001021075

(22) 15 02 2001

(24) 15 06 2001

(46) 15 06 2001 Бюл. № 5, 2001 р.

(72) Чорний Богдан Петрович, Атраментов  
Володимир Олексійович, Зейдлиць Михайло  
Петрович, Надемський Віктор Анатолійович,  
Лазоркін Віктор Андрійович(73) ЧОРНИЙ БОГДАН ПЕТРОВИЧ, АТРА-  
МЕНТОВ ВОЛОДИМИР ОЛЕКСІЙОВИЧ, ЗЕЙД-  
ЛИЦЬ МИХАЙЛО ПЕТРОВИЧ, НАДЕМСЬКИЙ  
ВІКТОР АНАТОЛІЙОВИЧ, ЛАЗОРКІН ВІКТОР  
АНДРІЙОВИЧ(57) 1 Катализаторний блок, складений із  
згорнутих у вигляді спіралей двох стрічок  
гофрованої і прямої - виготовлених з металів або  
сплавів платинової групи, утворюючих об'ємну  
конструкцію із наскрізними каналами, який  
відрізняється тим, що витки спіралей у напрямі  
повздожньої осі блока розташовані по гвинтових  
траєкторіях при цьому гофрована і пряма стрічки  
з'єднані між собою у місцях біля торкання стрічок  
порошкоподібною платиною2 Катализаторний блок за п. 1, який відрізняється  
тим, що витки спіралей у напрямі повздожньої осі  
блока розташовані переважно з кроком  $t = (0-2)s/n$ ,  
де  $s$  - ширина стрічки,  $n$  - число витків стрічки3 Катализаторний блок за п. 1 або 2, який  
відрізняється тим, що крок каналів та їх площа  
поперечного перерізу виготовлені змінними по  
радіусу-вектору на горизонтальній проекції блока в  
полярній системі координат4 Катализаторний блок за будь-яким з пп. 1-3, який  
відрізняється тим, що із зростанням радіуса  
вектора крок каналів зменшується5 Катализаторний блок за будь-яким з пп. 1-3, який  
відрізняється тим, що із зростанням радіуса-  
вектора крок каналів зростає6 Катализаторний блок за будь-яким з пп. 1-5, який  
відрізняється тим, що форма поперечного  
перерізу каналів блока виготовлена за синусої-  
дальним законом7 Спосіб виготовлення катализаторного блока, що  
включає виготовлення гофрованої та прямої  
стрічок а потім згортання гофрованої та прямої  
стрічок у спіралі контактуючі між собою з  
утворенням об'ємної конструкції із наскрізними  
каналами який відрізняється тим, що витки  
спіралей у напрямі повздожньої осі блока  
згортають по гвинтових траєкторіях після чого  
всю конструкцію змочують у концентрованій  
платиновій кислоті а потім нагрівають її за  
ступінчастим режимом до температури 1000-  
1200°C8 Спосіб за п. 7, який відрізняється тим, що  
витки спіралей згортають по гвинтових траєкто-  
ріях переважно із кроком  $t = (0-2)s/n$ , де  $s$  - ширина  
стрічки,  $n$  - число витків стрічки9 Спосіб за будь-яким з пп. 7, 8, який  
відрізняється тим, що в процесі згортання  
гофрованої стрічки до неї докладають змінне  
розтяжне зусилля, яке забезпечує натяг, рівний  
0,05-0,6 межі пружності матеріалу стрічки

Винахід належить до конструкції ката-  
лизаторних блоків які застосовуються при окисленні  
аміаку у виробництві азотної кислоти, а також до  
способів його виготовлення

Відомий також спосіб виготовлення ката-  
лизаторного блоку для очистки газів які відходять  
він містить в собі виготовлення стрічки гофрованої  
плівки і стрічки прямої плівки, а потім формування  
спірального блоку із стрічки гофрованої плівки та  
стрічки прямої плівки, вкритих каталітичним ша-  
ром, який містить в собі метали групи платини [3]

Недоліком відомого способу є невисока міц-  
ність катализаторного блоку під час тривалої експ-  
луатації, низька ефективність конверсії, а також ск-  
ладність в забезпеченні оптимальної конфігурації  
катализатору і внаслідок цього оптимальної дії при-  
рідних параметрах процесу окислення аміаку

В основу катализаторного блоку і способу йо-  
го виготовлення, які пропонуються, поставлена за-  
дача шляхом змін конструкції блока і технології йо-  
го виготовлення забезпечити підвищення ефектив-  
ності конверсії, тривалої міцності катализаторного  
блоку, а також можливість отримання оптимальної

(13) A

(11) 39766

(19) UA

конфігурації, і внаслідок цього його оптимальної дії для широкого діапазону параметрів процесу окиснення аміаку.

Поставлена задача досягається тим, що у каталізаторному блоці, який складається із згорнутих у вигляді спіралей двох стрічок - гофрованої і прямої, виготовлених з металів або сплавів платинової групи, утворюючих об'ємну конструкцію із наскрізними каналами, новим є те, що витки спіралей у напрямі повздовжньої вісі блоку розташовані по гвинтовим траєкторіям, при цьому гофрована і пряма стрічки з'єднані між собою у місцях біля торкання стрічок порошкоподібною платиною.

Поставлена задача досягається також і тим, що витки спіралей у напрямі повздовжньої вісі розташовані переважно з кроком  $t=(0-2)S/n$ , де  $S$  - ширина стрічки,  $n$  - число витків стрічки.

Поставлена задача досягається також і тим, що крок каналів і їх площі поперечного перерізу зроблені змінні то радіусу-вектору на горизонтальній проекції блоку в полярній системі координат.

Поставлена задача досягається також і тим, що із збільшенням радіусу-вектору крок каналів зменшується.

Поставлена задача досягається також і тим, що із збільшенням радіусу-вектору крок каналів збільшується.

Поставлена задача досягається також і тим, що форма поперечного перерізу каналів блоку зроблена за синусоїдальним законом.

Поставлена задача досягається також і тим, що у способі виготовлення каталізаторного блоку, який містить в собі виготовлення гофрованої і прямої стрічки, а потім згортання гофрованої і прямої стрічок у спіралі, контактуючі між собою, з утворенням об'ємної конструкції із наскрізними каналами новим є те, що витки спіралей у напрямі повздовжньої вісі блоку згортають по гвинтовим траєкторіям, після чого всю конструкцію змочують у концентрованій платиновій кислоті, а потім нагрівають її за ступінчастим режимом до температури 1000-1200°C.

Поставлена задача досягається також і тим, що в процесі згортання гофрованої стрічки до неї докладають змінне розтягуюче зусилля, яке забезпечує натяг величиною 0,05-0,6 границі пружності матеріалу стрічки.

Поставлена задача досягається також і тим, що у міру згортання гофрованої стрічки зусилля натягу зменшують.

Поставлена задача досягається також і тим, що у міру згортання гофрованої стрічки зусилля натягу збільшують.

Поставлена задача досягається також і тим, що гофровану стрічку виготовляють у формі синусоїди.

Каталізаторний блок і спосіб його виготовлення, які патентуються, пояснюються схемами (фіг. 1-12).

На фіг. 1 показано каталізаторний блок, вид збоку; на фіг. 2 - вид зверху; на фіг. 3 - переріз А-А на фіг. 2; на фіг. 4 - вид I на фіг. 2; на фіг. 5 - поперечний переріз блоку при  $t=0$ ; на фіг. 6 - форма повздовжніх каналів; на фіг. 7 - поперечний переріз блоку, у якого із збільшенням радіусу-вектору крок каналів зменшується; на фіг. 8 - вид II на фіг. 7; на

фіг. 9 - вид III на фіг. 7; на фіг. 10 - поперечний переріз блоку, у якого із збільшенням радіусу-вектору крок каналів збільшується; на фіг. 11 - вид IV на фіг. 10; на фіг. 12 - вид V на фіг. 10.

Каталізаторний блок складається із згорнутих у вигляді спіралей двох стрічок - гофрованої 1 і прямої 2 (фіг. 4). Обидві стрічки виготовлені з металів або сплавів платинової групи. Ширина  $S$  обох стрічок однакова і при згортанні їх одна стрічка лягає на другу (фіг. 1). При цьому у місцях біля торкання стрічок вони з'єднані між собою порошкоподібною платиною 3 (фіг. 4). Дві разом згорнуті у вигляді спіралей стрічки утворюють об'ємну конструкцію каталізаторного блоку із наскрізними каналами (фіг. 2). Витки спіралей у напрямі повздовжньої вісі блоку 0-0" розташовані по гвинтовим траєкторіям із кроком  $t$  (фіг. 1). При величині кроку  $t>0$  каталізаторний блок має форму лійки (фіг. 3). Зокрема, коли величина кроку  $t=0$ , витки спіралей розташовані без зміщення (фіг. 5). Форма каналів блоку залежить від профілю гофрованої стрічки (фіг. 4,6). Каталізаторний блок може бути зроблено із змінним кроком по радіусу-вектору  $r$  на горизонтальній проекції блоку в полярній системі координат (фіг. 7-12). При цьому із збільшенням радіусу-вектору ( $r_1, r_2$ ) крок каналів може зменшуватись (фіг. 7-9), або із збільшенням радіусу-вектору ( $r_3, r_4$ ) збільшуватись (фіг. 10-12).

Стрічковий каталізаторний блок, що заявляється, виготовляють таким чином.

З платинородієвого сплаву, наприклад, PtRh10, отримують дріт діаметром 0,8-1 мм. Потім отриманий дріт прокатують на стрічку завтовшки 50-60 мкм. Частину отриманої стрічки пропускають через спеціальний пристрій і отримують гофровану стрічку. Отриману гофровану стрічку складають з прямою стрічкою і водночас дві стрічки згортають у спіралі, утворюючи таким чином об'ємну конструкцію каталізаторного блоку із наскрізними каналами (фіг. 2). Після закріплення кінців стрічок всю конструкцію знежирують у соляній кислоті, а потім змочують у концентрованій платиновій кислоті  $H_2PtCl_6 \cdot nH_2O$ . За рахунок капілярного ефекту платинова кислота затікає між стрічками у місцях поблизу їх контактів і утримується там за рахунок сил поверхневого натягу. Змочений у платиновій кислоті каталізаторний блок нагрівається за спеціальним ступінчастим режимом до температури 1000-1200°C. В процесі повільного ступінчастого нагрівання поступово видаляються вода, водень, а потім хлор. В районі контактів двох стрічок утворюється губчаста (за структурою) дрібнодисперсна платина, яка припікається до стрічок, утворюючи механічне з'єднання цих стрічок.

При нагріванні змоченого у платиновій кислоті каталізаторного блоку нижче температури 1000° утворюється не досить міцне з'єднання стрічок.

При нагріванні цього ж блоку вище температури 1200°C міцність з'єднання двох стрічок гофрованої і прямої починає зменшуватись.

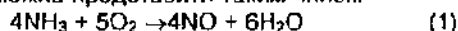
В результаті подальшої роботи каталізатору в установці для виробництва азотної кислоти при температурах від 800 до 1000°C конструкція каталізаторного блоку ще більше зменшується за рахунок розвиненої поверхневої дифузії атомів платини. При цьому чиста губчаста платина, яка приз-

начена для зкріплення стрічок між собою, сприяє інтенсивнішому каталізу

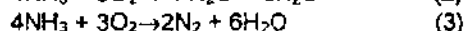
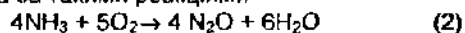
Катализаторний блок, що пропонується, працює таким чином

Азотна кислота виробляється з аміаку за процесом Освальда, який містить в собі операцію спалювання аміаку на платино-родієвому катализаторі, окислювання отриманого оксиду азоту в діоксид азоту і подальшу абсорбцію діоксиду азоту водою з утворенням азотної кислоти

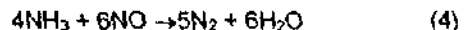
Окислення аміаку атмосферним киснем при високих температурах (820-930°C) - складний процес, який можна представити таким чином



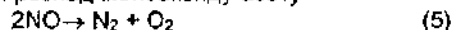
Одночасно утворюється азотистий оксид, азот і вода за такими реакціями



Небажаними подальшими реакціями є конверсія аміаку, який не прореагував, із монооксидом азоту



і термічний розпад монооксиду азоту



що призводить до скорочення виходу NO в загальній реакції

Реакція (4) може бути результатом недостатнього розподілу газу і зворотного змішування газу. Ступінь розпаду NO (5) є функцією часу перебування реагентів у катализаторному блоці і температури. Причому ступінь термічного розпаду NO (5) зростає із підвищенням температури і часу перебування у катализаторному блоці. Оптимальна температура катализатора для кожної установки визначається досить швидко точно, а час перебування реагентів у катализаторному блоці залежить від його просторової структури

У виробництві азотної кислоти використовуються три основних типи установок. Найчастіше вони класифікуються як установки атмосферного, середнього і високого тиску відповідно до величини їх робочого тиску. Однак сучасна технологія отримання азотної кислоти шляхом каталітичної конверсії аміаку в азотний оксид охоплює широкий діапазон параметрів процесу, наприклад навантаження аміаку, виробничий тиск і швидкість подачі газу. Тому для оптимального функціонування кожної установки необхідно мати катализатор для окислення аміаку, який задовольняв би конкретним параметрам установки

Конструкція стрічкового катализаторного блоку, який заявляється, забезпечує отримання його оптимальної конфігурації для широкого діапазону параметрів процесу окислення аміаку порівняно з відомими конструкціями. Оптимізація конфігурації катализаторного блоку досягається за рахунок підбору кроку витків спіралі у напрямі позаддовжньої осі блоку, а також кроку каналів по радіусу-вектору на горизонтальній проекції блоку

Збільшення кроку витків у напрямі позаддовжньої осі блоку (кроку  $l$ ) (фіг. 1) призводить до збільшення товщини катализатора, який ефективніше працює на установках середнього і високого тиску. Внаслідок високої швидкості подачі газу на цих установках основна зона реакції переміщується до середини катализаторного блоку, а за рахунок його лійкуватості форми забезпечується біль-

ша питома поверхня і внаслідок цього - високий коефіцієнт конверсії

Установки низького (атмосферного) тиску мають низьку швидкість подачі газу і виробничу температуру. Для установок цього типу характерна низька швидкість переносу маси і внаслідок цього - низька швидкість конверсії. Необхідно використовувати катализатор з великою питомою поверхнею і низькою шпаристістю. В конструкції катализаторного блоку, що заявляється, ці умови досягаються зменшенням числа витків спіралі у напрямі позаддовжньої осі блоку ( $t=0-0,3 \text{ S/n}$ ). Низька шпаристість забезпечується зменшенням кількості каналів у поперечному перерізі блоку, а також їх сумарної площі

В конструкції катализатора, який заявляється, який складається з двох стрічок, - гофрованої 1 і прямої 2 - кількість каналів при одному і тому ж діаметрі поперечного перерізу катализаторного блоку  $d$  може бути різним залежно від кроку  $l$  (фіг. 1,2,4)

Із збільшенням кроку каналів  $l$  зменшується відстань між двома сусідніми витками  $\delta$ , що дозволяє збільшити кількість витків при одному й тому ж діаметрі катализатора і внаслідок цього - збільшити кількість каналів (фіг. 2,4). Навпаки, із зменшенням кроку каналів  $l$  кількість витків зменшується, що призводить до зменшення кількості каналів на тому ж діаметрі катализатора

З іншого боку нерівномірність по радіусу-вектору  $r$  зміна кроку каналів неоднозначно впливає на площу поперечного перерізу каналів і на сумарну площу всіх каналів блоку. Із збільшенням радіусу-вектору від  $r_1$  до  $r_2$  крок каналів  $l_1$  зменшується до кроку  $l_2$  (фіг. 7-9). При цьому площі каналів  $F_1$  спочатку збільшуються, а потім зменшуються до  $F_2$  (фіг. 8,9). Відстань між витками збільшується від центру ( $V_1$ ) до периферії катализатора (фіг. 8,9). Така конструкція катализаторного блоку найоптимальніша для установок середнього і високого тиску

Конструкція катализаторного блоку, в якому із збільшенням радіусу-вектору від  $r_3$  до  $r_4$  крок каналів  $l_3$  збільшується до кроку  $l_4$  із зміною площі каналів з  $F_3$  до  $F_4$  та відстані між витками від  $\delta_3$  до  $\delta_4$  прийнятніше для установок атмосферного тиску (фіг. 10-12)

Для всіх типів установок витки спіралі у напрямі позаддовжньої осі блоку розташовані переважно з кроком  $t=(0-2) \text{ s/n}$ , де  $s$  - ширина стрічки,  $n$  - число витків стрічки

Крім того, найраціональнішою формою поперечного перерізу каналів блоку є форма, зроблена за синусоїдальним законом. Це пояснюється тим, що плавні переходи на гофрованій стрічці в місцях вигину забезпечують триваліший строк експлуатації блоку без його руйнування

Натяг гофрованої стрічки при її згортанні становить (0,05-0,6) межі пружності матеріалу стрічки

При натязі менше 0,05 межі пружності матеріалу гофри на стрічці практично не деформуються, а це не дозволяє отримати спіраль із змінним кроком

При натязі більше 0,6 межі пружності матеріалу гофри на стрічці майже повністю зникають, що не раціонально

**Приклад 3** платино-родієвого сплаву PtRh10 отримали дріт діаметром 0,8 мм. Отриманий дріт прокатали на стрічку шириною 1 мм і товщиною 0,05 мм. Частину стрічки пропустили через спеціальний пристрій і отримали гофровану стрічку. Гофровану стрічку склали із прямою стрічкою і одночасно обидві стрічки згорнули у спіралі, утворюючи таким чином об'ємну конструкцію каталізаторного блоку з наскрізними каналами діаметром 1700 мм. Після закріплення кінців стрічок всю конструкцію знежирили у соляній кислоті, а потім змочили у концентрованій платиновій кислоті. Змочений у платиновій кислоті каталізаторний блок нагріли за спеціальним ступінчастим режимом до температури 1100°C, а потім повільно охолодили.

Підготовлений таким чином каталізаторний блок піддали випробуванням на установці по виробництву азотної кислоти.

Випробування пройшли каталізаторні блоки, що заявляються, з різними параметрами, а також каталізаторний блок відомої конструкції (базовий об'єкт) і прототип (табл.). За базовий об'єкт пра-

вить каталізаторний блок, виготовлений з плетених сіток MULTINIT.

Аналіз даних, наведених у таблиці 1 свідчить про те, що ефективність конверсії при використанні конструкції каталізаторного блоку, яка заявляється, істотно (на 2,6-4,2%) вище, ніж при використанні каталізаторного блоку з плетених сіток MULTINIT (базовий об'єкт) та на 1,8-2,2% вище у порівнянні з відомою конструкцією стрічкового типу (прототип). Крім того, конструкція каталізаторного блоку, що пропонується, значно, міцніша відомої за прототипом.

#### ДЖЕРЕЛА ІНФОРМАЦІЇ

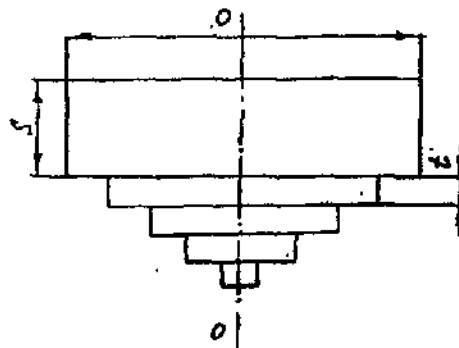
1. Дублер Х., Кропшофер Х. Промышленный опыт с металлическими сетками PLATINIT®. В Nitrogen 1996, 219 стр. 43-50

2. Дрост Э., Дюблер Х. MULTINIT® Новая каталитическая сетка. В Nitrogen, 1997, 225, стр. 41-46.

3. Патент Российской Федерации № 1837962, МКИ В01J35/00, В01J37/00, 1998 г.

4. Патент Российской Федерации № 2126717, МКИ В01J35/00, В01J37/00, 1995г.

№ дослі- ду	Режим роботи установки			Параметри каталізаторного блоку				Ефектив- ність конверсії, %	Примітка
	Тиск, бар	Робоча темпера- тура, °C	Робочий час, дні	Поверхня на 1 см <sup>2</sup>	Кількість граток на 1 см <sup>2</sup>	Крок витків спіралі $\frac{s}{t}$ / один	Крок каналів $t$ , %		
1	1	850	460	16	1000	0	380→ 500	98,6	
2	5	870	290	17,2	1180	1,1	600→ 300	97,2	
3	10	910	135	18,5	1320	1,8	600→ 200	94,2	
4	10	910	135	18,7	1360	0,4	580→ 190	93,8	
5 базовий об'єкт	1	850	430	$4,3 \cdot 10^{-2}$	780	-	-	96	
6 базовий об'єкт	10	910	110	$4,3 \cdot 10^{-2}$	780	-	-	90,5	
7 прототип	10	910	42	$4,3 \cdot 10^{-2}$	770	0	440	92	Каталіза- тор зруйну- вався після 42 год.



Фіг. 1

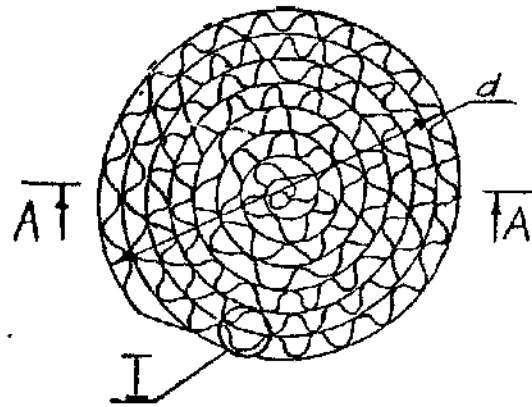


Fig. 2

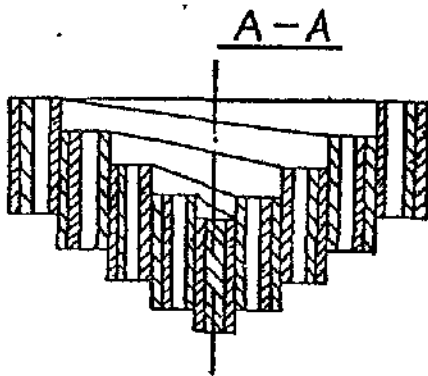


Fig. 3

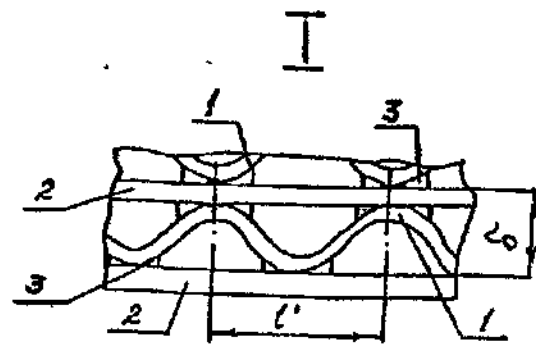


Fig. 4

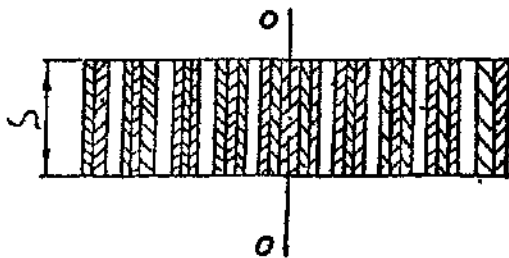


Fig. 5

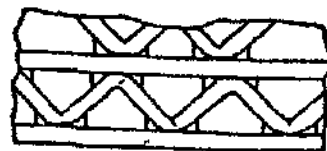


Fig. 6

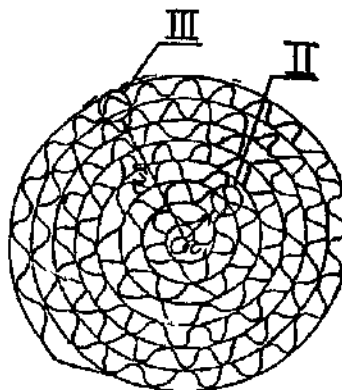


Fig. 7

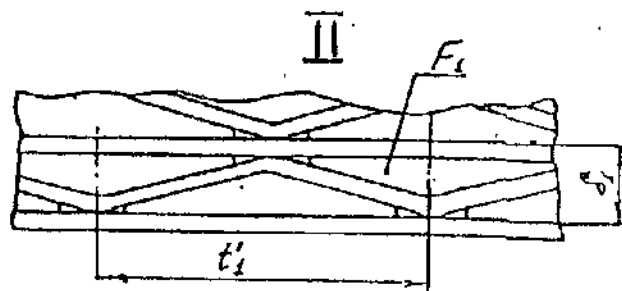


Fig. 8

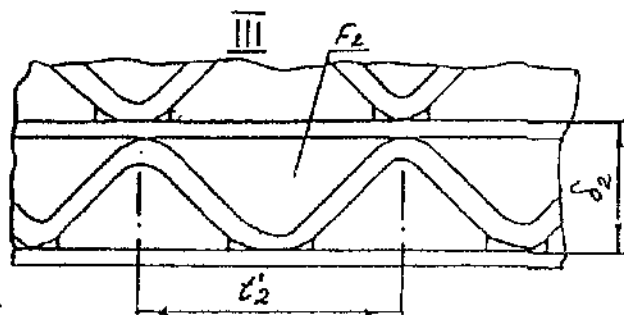


Fig. 9

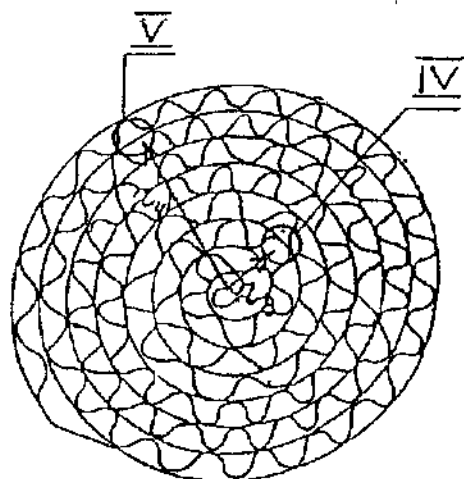


Fig. 10

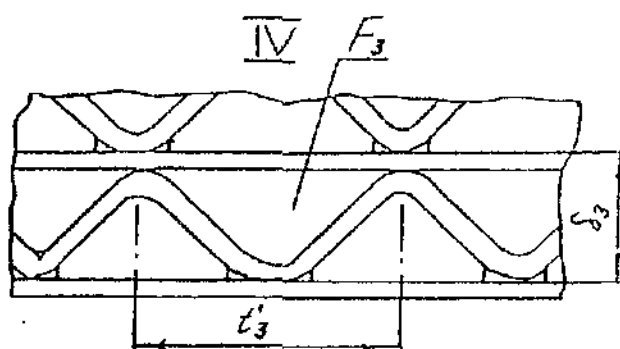


Fig. 11

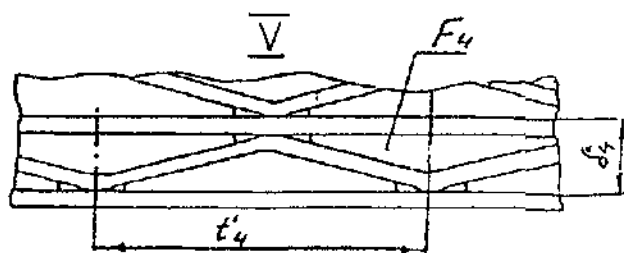


Fig. 12

Тираж 50 екз

Відкрите акціонерне товариство «Патент»  
 Україна, 88000, м. Ужгород, вул. Гагаріна, 101  
 (03122) 3-72-89 (03122) 2-57-03