



УКРАЇНА

(19) UA (11) 77389 (13) C2
(51) МПК (2006)
B01J 20/04
B01J 20/30
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) 2002043108

(22) 16.04.2002

(24) 15.12.2006

(46) 15.12.2006, Бюл. № 12, 2006 р.

(72) Лавренко Антоніна Олександрівна, Лобойко Олексій Якович, Гринь Григорій Іванович, Федорченко Тетяна Вікторівна, Козуб Павло Анатолійович, Свергун Світлана Миколаївна, Пилипенко Павло Іванович, Семенко Андрій Володимирович, Дейнека Дмитро Миколайович

(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"

(56) SU 178520 A1, 15.01.1993

SU 1720706 A1, 23.03.1992

UA 2001085833, 15.03.2002

RU 2009995 C1, 30.03.1994

RU 2006285 C1, 30.01.1994

US 5122185 A, 16.06.1992

(57) Спосіб одержання сорбенту для уловлювання благородних металів у виробництві азотної кислоти на основі лужноземельних металів, який **відрізняється** тим, що сорбент виготовляють із оксидів або гідроксидів, або карбонатів кальцію та магнію, хлориду кальцію або магнію, вигоряючої добавки - алюмінієвої пудри, формуванням його гранул заданої форми, що містять після термообробки оксид кальцію - 50-70 мас. %, оксид магнію - 18-35 мас. %, оксид алюмінію - 1-10 мас. % та хлорид-іон - 5-15 мас. %.

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 каль-

цію, 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 -олеїною кислотою і петролатумом, узятих у співвідношенні до карбонату кальцію 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

(19) UA (11) 77389 (13) C2

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 за 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, гідроксидів та карбонатів 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 2.8 %;

2. Створювати сорбент заданого складу, пористості та питомої поверхні при збереженні достатньої міцності;

3. Створювати частки заданої форми методом волого 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, гідроксидів та карбонатів кальцію, магнію та вигоряючої добавки - алюмінієвої пудри змішується з розчином хлоридів магнію або кальцію і 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 45-75, оксид магнію 15-35, оксид алюмінію - 1 - 10, хлорид іон - 5-15. Оптимальні умови застосування сорбенту для сучасного технологічного процесу окислення аміаку передбачають його розміщення безпосередньо під каталітичними сітками, але не ближче ніж 100 мм від нижньої каталізаторної сітки. Висота шару повинна складати 50-150 мм.

Нами встановлено, що використання сорбенту відповідно до патенту, що заявляється, дозволяє досягти 88 % ступеня уловлювання благородних металів при вмісті їх у відпрацьованому сорбенті до 2.8%. 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 вологостійкість і кислотостійкість, простота наступної переробки.

Позитивний ефект, що спостерігається в за-

пропонованому патенті, можна пояснити цілим рядом взаємозалежних обставин.

По-перше, для виготовлення сорбенту використовується суміш із сполук лужноземельних металів (оксидів, гідроксидів, карбонатів та/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, 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 алюмінієвої пудри сприяє формуванню пористої структури сорбенту з утворенням пор заданого розміру, що відповідає розмірам платиноїдних часток, що втрачаються платиноїдними сітками - 1000 -40000 А. Крім того, утворення за рахунок згоряння алюмінієвої пудри алюмініатів кальцію дещо підвищує міцність сорбенту.

У такий спосіб 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 10% знижує міцність готового сорбенту до 0,3-0,4 МПа. 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 алюмінієвої пудри дозволяє підвищити пористість до 60%, але при цьому зменшується міцність маси з 0.8 до 0.3 МПа та підвищується вміст алюмініатів кальцію, які не мають уловлюючих властивостей. Тому кількість алюмінієвої пудри обмежується міцністю сорбенту та кількістю оксиду алюмінію у готовій поглинальній масі -10% мас.

Спосіб здійснюють таким чином.

Для виготовлення сорбенту змішують 0.18-0.45 кг оксиду (гідроксиду, карбонату) магнію і 0.49-0.87 кг оксиду (гідроксиду, карбонату) кальцію, 0,01 - 0,1 кг алюмінієвої пудри, до яких додають 600-700 мл розчину хлоридів кальцію або магнію сумарною концентрацією 100-300 г/л. Обсяг розчину підбирають такий, щоб забезпечити вологість маси, що є достатньою для формування гранул заданої форми. Отримані гранули висушують при температурі до 423 К і піддають обпалу при температурі 1173-1223 К протягом 2-5 годин.

Приклад 1. Для виготовлення сорбенту змішують 280 г оксиду магнію з 630 г оксиду кальцію, 100 г алюмінієвої пудри і 170 г хлориду кальцію з 530 мл води. Вологу масу перемішують, формують з неї гранули заданої форми і після висушування обпалюють при 1173-1223 К протягом 2-5 годин. Готовий сорбент містить у перерахунку на оксиди і

хлорид-іони, %: оксид магнію - 25, оксид кальцію - 56, оксид алюмінію - 10, хлорид-іон -9. За 2000 год роботи шару сорбенту 150 мм у контактному апараті при 0.6 МПа і навантаженні 50000 м3/год вміст платиноїдів у сорбенті досяг 2,5%, а ступінь уловлювання 75 % від загальної кількості платиноїдів, що виносяться з нітрозним газом. Міцність сорбенту досягає 0,3 МПа пористість 60%.

Приклад 2. Для виготовлення сорбенту змішують 140 г оксиду магнію, 203 г гідроксиду магнію з 315 г оксиду кальцію, 416,25 г гідроксиду кальцію, 50 г алюмінієвої пудри і 170 г хлориду кальцію з 430 мл води. Далі згідно прикладу 1. Склад готового сорбенту % - оксид магнію - 18, оксид кальцію - 70, оксид алюмінію - 5, хлорид-іон - 7.

За 1000 год роботи шару сорбенту 50 мм у контактному апараті при 0.6 МПа і навантаженні 60000 м3/год вміст платиноїдів у сорбенті досяг 2,8 %, а ступінь уловлювання 88% від загальної кількості платиноїдів, що виносяться з нітрозним газом. Міцність сорбенту - 0,5 МПа, пористість 45%.

Приклад 3. Для виготовлення сорбенту змішують 140 г оксиду магнію, 294 г карбонату магнію з 315 г оксиду кальцію, 562,5 г карбонату кальцію, 10 г алюмінієвої пудри і 170 г хлориду кальцію з 430 мл води. Далі згідно прикладу 1. Склад готового сорбенту, %: оксид магнію - 34,5, оксид кальцію - 49,3, оксид алюмінію - 1, хлорид іони -15. За 1500

год роботи шару сорбенту 100 мм у контактному апараті при 0.6 МПа і навантаженні 55000 м3/год вміст платиноїдів у сорбенті досяг 1,5 %, а ступінь уловлювання 60% від загальної кількості платиноїдів, що виносяться з нітрозним газом. Міцність сорбенту - 0,8 МПа, пористість - 30%.

Таким чином, використання сорбенту на стадії окислення аміаку у виробництві азотної кислоти дозволяє досягти 88 % ступеня уловлювання благородних металів при вмісті їх у сорбенті до 2.8%. 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 0,3 - 0,8 МПа.

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.