

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 12 (6).

IZDAN 1 SEPTEMBRA 1940

PATENTNI SPIS BR. 16032

Hercules Powder Company, Wilmington i Baker and Company, Incorporated,
Newark, (U. S. A.).

Postupak za ponovno dobijanje dragocenih metala izgubljenih prilikom katalitičnog pretvaranja gasova.

Prijava od 14 septembra 1938.

Važi od 1 novembra 1939.

Naznačeno pravo prvenstva od 26 avgusta 1938 (U. S. A.).

Ovaj se pronalazak odnosi na postupak i napravu za izvođenje reakcija između gasovitih smeša posredstvom katalizatora od dragocenih metala, a naročito na ponovno dobijanje dragocenih metala izgubljenih iz ovakvih katalizatora prilikom ovakvog rada.

Naprimen oksidisanje amonijaka zahteva mešanje amonijačnog gasa sa kiseonikom ili gasovima koji sadrže kiseonik, naprimen vazduhom, i propuštanje ovakve smeše gasova kroz ili preko katalizatora koji se održava na povišenoj temperaturi pri čemu se amonijak oksidiše u okside azota. Oksidi azota upotrebljavaju se prvenstveno pri izradi azotne kiseline apsorbovanjem ovakvih azotnih oksida u vodi, ali se upotrebljavaju takođe i u izradi sumporne kiseline.

Za ovu reakciju katalizator obično ima oblik mreže, ali se može sastojati i iz izbušenih ploča, traka, ili da ima ma koji drugi oblik. Katalitični metal od kojeg se ovakva mreža i t. sl. pravi obično sadrži dragoceni metal, obično platinu ili njenu leguru sa drugim dragocenim metalom, naprimen leguru platine i rodiuma, ili platine i iridiuma, a može da sadrži takođe i nedragocene metale ili materijale.

Katalizatori rade na visokim temperaturama, kao što su 650° do 1000° C. i više i za vreme rada pretrpljuju znatne gubitke metala, prouzrokovane fizičkim ili hemijskim napadima gasova. Količina katalitič-

nog materijala, koji se gubi na ovaj način, raste sa povećanjem temperature i povećanjem stepena proizvodnje, i neki katalizatori trpe veće gubitke nego drugi usled razlike u sposobnosti odupiranja napadima gasa.

Ovakvi gubitci predstavljaju sobom znatne novčane gubitke usled toga što dragoceni katalitični metal skupo košta. Tako naprimen postupci pri oksidisanju amonijaka u azotne okside zahtevaju rad na relativno visokim temperaturama i sa relativno visokim stepenom proizvodnje tako da se gubitci metala koji se tom prilikom dešavaju penju vrlo često čak i do 1,38 gr. na 1000 kgr. sagorelog amonijaka.

Predmet ovog pronalaska sastoji se u ponovnom dobijanju bar jednog dela dragocenog metalnog katalizatora koji se obično gubi, a prema tome i u postupku ponovnog dobijanja dragocenog metala izgubljenog prilikom pretvaranja gasova pomoću katalizatora od pomenutih dragocenih metala, ili katalizatora u kojima ovih metala ima i koji se održavaju na visokim temperaturama, pri čemu se ovaj postupak sastoji u propuštanju gasova koji se dobijaju kao posledica katalitične operacije kroz cedila koja su tako udešena da zadržavaju deliće katalizatora iz ovih gasova.

Za ovaj postupak predviđa se i odgovarajuća naprava.

Pronađeno je da se znatan deo ovakvih gubitaka katalizatora, koji bi se inače iz-

gubili u otpatcima, može lako i brzo uhvatiti upotrebom podesnog cedila u gasnom vodu iza komore reakcije, a da se time ne napravi nikakva komplikacija ili prepreka proticanju gasa, ili ne proizvede kakav pritisak usled sprečavanja proticanja kroz cevi, čak i pri visokim temperaturama na koje se nailazi u ovakvim gasnim strujanjima. Na ovaj se način može hvatati katalizator, koji bi inače bio izgubljen, bez obzira na to da li se postupak sprovodi pod atmosferskim pritiskom ili pod pritiskom koji je od njega veći ili manji.

Utvrđeno je da cedilo napravljeno prema ovom pronalasku ima iznenađujući uspeh u hvatanju izgubljenog katalizatora, ako se uzme u obzir da se delići katalizatora nose gasnim strujanjem u vrlo sitno razdrobljenom stanju i da su raspodeljeni po veoma velikoj zapremini gasa. Iako se pronalazači ne ograničavaju na kakvu posebnu teoriju rada, veruje se da se za veliku uspešnost u dejstvu cedila ima zahvaliti činjenici da su delići katalizatora koje nosi gas elektrostatički naelektrisani i da se lepe za zastirač cedila usled svog električnog naboja pre, nego li usled prostog mehaničkog zadržavanja. Veruje se da ovu teorijsku hipotezu rada podupire i činjenica da se veći deo delića katalizatora zadržava blizu površine zastirača cedila sa kojom struja gasa prvo dolazi u dodir dok se samo manji deo zadržava dubljim slojevima zastirača cedila.

Pri izradi azotne kiseline cedilo se smešta u vod koji vodi iz komore oksidisanja, a ispred tačke u kojoj se vodena para kondenzuje, pošto se pokazalo da će se katalitični metal, naprimer metal iz grupe platine, koji se sadrži u gasnoj struji u obliku veoma fino usitnjenih delića bar delimično rastvarati u tečnoj kiselini koja počinje da se stvara pri temperaturi kondenzovanja vodene pare, kao i zbog toga što bi se u protivnom katalitični metal mogao delimično nataložiti naprimer u cevima hladnjaka-kondenzatora. Poželjno je da se cedilo smesti što je moguće bliže komori oksidisanja u koliko to temperatura i konstrukcija naprave dozvoljavaju, da bi se katalitični metal uhvatio pre no što bi znatnije njegove količine mogle imati prilike da se nahvataju na zidovima kakvih bilo cevi. Ako se cedilo smesti ovako relativno blizu komore oksidisanja poželjno je da se predvidi bar još jedno cedilo postavljeno neposredno iza prvog, da bi se na taj način uhvatili delići koji bi mogli da se provuku kroz prvo cedilo.

Samo se cedilo sastoji iz staklene vune, kvarcne vune, mineralne vune, vlaknastog azbesta, poroznog alunduma, poroznog

porcelana i t. sl. Cedilo se obično tako stavi u komoru da se prolasku gasova kroz njega ne suprotstavlja nikakav primetan pritisak.

Ako se upotrebljavaju procedujući materijali koji mogu da izdrže visoke temperature od 650° C. i više, kao što su naprimer kvarcna vuna, alundum i t. sl., cedilo se može staviti ispod katalizatora, u stvari u samom konvertoru ili na izlazu iz njega.

Iako se kao cedilo u ovom postupku mogu upotrebiti razni materijali otporni prema vatri utvrđeno je da su vlaknasti materijali najpodesniji za ovu svrhu, jer imaju manju težnju ka otežavanju prolaza gasne struje nego li materijali koji naprimer imaju oblik zrnaca, ili grumenčića. Utvrđeno je da su staklena vuna i kvarcna vuna potpuno zadovoljavajući za ovu svrhu.

Radi posebne ilustracije dvaju alternativnih izvođenja ovog pronalaska pozivamo se na priložene crteže, u kojima slika 1 pretstavlja šemu strujanja gasova u postupku za izradu azotne kiseline u kojem se iskorišćuje jedan od oblika izvođenja ovog pronalaska, dok slika 2 pretstavlja presek posebnog oblika izvođenja naprave za cedenje prilagodene upotrebi prema ovom pronalasku. Slika 3 pretstavlja presek naprave pokazane na sl. 2 duž linija A-A', a sl. 4 pretstavlja šemu kretanja gasova u postupku za izradu azotne kiseline u kojem se iskorišćuje drugi alternativni oblik izvođenja ovog pronalaska.

Obraćajući se sada posebno sl. 1 priloženih crteža vidimo da broj 1 obeležava vod kroz koji se amonijakni gas propušta u komoru mešanja 2, u kojoj se on meša sa vazduhom koji ulazi kroz vod 3, zagreva se razmenom toplote u 4 i kroz cev 5 dospeva u pomenutu komoru mešanja 2. Iz komore mešanja 2 dobro izmešani gas koji se sastoji iz amonijaka i vazduha prelazi pravo u komoru oksidisanja 6, u kojoj on prolazi kroz vreli katalizator 7 koji se održava na velikoj temperaturi ekzotermičnom reakcijom. Posle prolaza kroz katalizator gasovi se sastoje uglavnom iz vode i azotnih oksida i preko voda 8 prolaze kroz razmenjivač toplote 9 i vod 10 do cedila 11, koje se prvenstveno tako udesi da može da izdrži relativno veliku temperaturu (oko 300° C) i da ne otežava приметno proticanje gasa, kao što je to ovde naznačeno, a zatim kroz vod 12 odlazi ka hladnjacima-kondenzatorima 13 koji su spojeni na red i u kojima se znatan deo vode kondenzuje, posle čega ide kroz vod 14 u apsorpcioni toranj 15 u kojem se gasoviti azotni oksidi pretvaraju u azotnu

kiselinu sa koncentracijom od oko 61 %, koja otiče kroz vod 16 u podesna spremišta za čuvanje (kojih na crtežu nema).

Obračajući se zatim posebno slici 2 priloženih crteža, vidimo da cela naprava predstavlja cedilo koje je na sl. 1 obeleženo brojem 11. Gasovi koji dolaze iz komore oksidacije ulaze u cedilo kroz otvor 17 i prelaze u kućicu cedila 18, koja može da bude sagrađena od aluminijuma, čelika koji ne rđa, ili kakvog drugog metala otpornog prema azotnoj kiselini, zatim prolaze kroz zastirač cedila 19 napravljen od staklene vune u kojem se veoma sitni deliči katalizatora, koje nosi gasna struja, hvataju i zadržavaju, posle čega se procedeni gasovi upućuju u komoru 20 i dalje prema izlazu 21, gde nailaze na vod 12 sa sl. 1 i odlaze dalje radi učestvovanja u preostalom delu postupka.

Obračajući se sada slici 3 priloženih crteža, koja predstavlja presek cedila pokazanog na sl. 2 duž linija A-A, vidimo da broj 19 obeležava zastirač cedila, 22 izbušenu ploču od monel metala ili kakvog drugog metala otpornog prema azotnoj kiselini, 23 predstavlja mrežu od žice od sličnog metala, a 24 metalnu ploču od sličnog metala, ali sa nešto većim otvorima nego li ploča 23.

Potrebno je naglasiti da se naprava za ceđenje sa sl. 2 nalazi u kućici sastavljenoj iz više delova spojenih zavrtnjima ili stegnutih u jednu celinu (na slici se ovo ne vidi), tako da se sve može lako rasklopiti radi vadenja i zamene zastirača za ceđenje.

Potrebno je još naglasiti da naprava za ceđenje sa sl. 2 ima procedujući zastirač 19 čija je površina nekoliko puta veća od površine poprečnog preseka dovodnog voda 17 ili odvodnog voda 21. Upotrebom ovakve povećane površine zastirača za procedivanje smanjujemo zadržavanje proticanja gasova kroz ovu napravu do najmanje mere.

Obračajući se sada sl. 4 priloženih crteža, koja predstavlja šemu kretanja gasova u postupku proizvodnje azotne kiseline, u kojem se upotrebljavaju dva cedila vezana na red, vidimo da 1' predstavlja vod kroz koji se amonijakni gas propušta u komoru mešanja 2', u kojoj se on meša sa vazduhom koji dolazi kroz vod 3', zagreva se u razmenjivaču toplote 4' i kroz cev 5' ulazi u komoru mešanja 2'. Iz komore mešanja 2' dobro izmešani gas, koji se sastoji iz amonijaka i vazduha prelazi pravo u komoru oksidisanja 6' u kojoj on prolazi kroz vreli katalizator 7', koji se ekzotermičnom reakcijom održava na visokoj temperaturi. Posle prolaza kroz katalizator gasovi se sastoje uglavnom iz vode i oksida

azota i kroz vod 8' odlaze ka cedilu 25 koje je tako udešeno da može da izdrži visoku temperaturu (oko 700° C) i da ne otežava приметно prolaz gasova. Ovo cedilo 25 može da bude sagrađeno naprimer onako kao što je pokazano na sl. 2 i 3. Iz cedila 25 gasovi prolaze kroz razmenjivač toplote 9' i vod 10' ka drugom cedilu 26 za koje je bolje da bude takvo da može da izdrži relativno visoke temperature (oko 300° C) i da ne otežava приметно prolaz gasova, kao što je to već navedeno, a zatim kroz vod 12' odlaze ka kondenzacionim hladnjacima 13' spojenim na red i dalje kroz vod 14' do apsorpcionog tornja 15' u kojem se gasoviti oksidi azota pretvaraju u azotnu kiselinu koncentrisanu do nekih 61%, koja preko voda 16' otiče u podesna spremišta za čuvanje (koja se na slici ne vide).

Kada cedilo bude radilo duže vreme, čije tačno trajanje zavisi od količine pretvorenog gasa, stanja katalizatora, temperature katalizatora i stepena proizvodnje, ono se skida, procedujući zastirač se vadi i zamenjuje svežim i rad se ponovo nastavlja.

Po sebi se razume da se paralelno sa prvim cedilom može predvideti drugo, kroz koje će se gasovi voditi onda kada se prvo cedilo mora zameniti. Na ovaj se način izbegava svaki prekid u radu na oksidisanju.

Izvađeni zastirač cedila podvrgava se podesnoj obradi da bi se iz njega izvadio dragoceni metal koji on sadrži. Ovaj se metal vadi rastvaranjem, a zatim se dobija iz rastvora na bilo koji podesan način koji se obično upotrebljava za dobijanje tog metala iz rastvora koji ga sadrže. Ako u katalizatoru ima platine, ili njene legure, cedilo se može podvrći obradi carskom vodom, koja rastvara platinu kao i veći deo drugih metala iz grupe platine koji se nalaze u sitno razdrobljenom stanju. Zatim se rastvor carske vode isparava, azotna jedinjenja platine razaraju se ponovljenim isparavanjima sa hlorovodoničnom kiselinom, najzad se rastvor platine proceduje i platina se obara amonijum hloridom kao $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ koji se zapaljuje i pretvara u platinsku spužvu. Drugi dragoceni metali, koji su mogli da pređu u rastvor, obaraju se sa cinkom i koncentrišu se rafinišu. Ako se male količine rodijuma, iridijuma i rutenijuma ne rastvore u carskoj vodi, materijal za koji su ovi metali još uvek zalepljeni može da se podvrgne topljenju i rafinisanju.

Iskorišćavanjem ovog postupka u praksi omogućuje se ponovno dobijanje najmanje 35 % dragocenog metala koga katalizator za vreme rada, kao što je to

opisano, izgubi. Pošto se godišnje iz katalizatora gube mnogi grami dragocenog metala pri normalnom radu na pretvaranju veoma velikih količina gasova, naprimera amonijaka, ponovno dobijanje znatnog dela ovakvih gubitaka pretstavlja veoma znatnu uštedu u radu.

Iako je ovaj pronalazak opisan u posebnoj primeni na oksidisanje amonijaka u okside azota i oksidisanje amonijaka u azotnu kiselinu, očigledno je da se ovaj pronalazak odnosi na ponovno dobijanje dragocenih metala izgubljenih iz katalizatora od dragocenih metala koji se upotrebljavaju pri izvođenju reakcija sa drugim gasnim smešama i pretvaranju drugih gasova, a ne amonijaka, samo ako katalizator od dragocenog metala radi na visokim temperaturama. Jedan od ovakvih drugih postupaka izvođenja reakcije može naprimera da bude reakcija na visokoj temperaturi u prisustvu katalizatora ovde opisanog tipa, koja se izvodi sa smešom koja sadrži amonijak, ugljevodonike, naprimera metan i kiseonik, a u cilju proizvodjenja vodonik cianida ili cianovodonične kiseline.

Isto se tako pronalazak ne ograničuje na posebne konstrukcije pokazane u crtežima, nego, kao što se to po sebi razume, za procedivanje vrelih nagrizajućih gasova može da se upotrebi naprava bilo kojeg podesnog oblika ili izgleda koja neće primetno otežavati proticanje pomenutih gasova.

Izraz „delići katalizatora“ upotrebljen je ovde u smislu koji označava katalizator izgubljen na ovde opisani način.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za ponovno dobijanje dragocenog metala izgubljenog za vreme pretvaranja gasova pomoću katalizatora od ovog dragocenog metala, ili katalizatora u kojem tog metala ima i koji se održava na visokoj temperaturi, naznačen time, što se gasovi koji se dobijaju iz katalitične operacije propuštaju kroz cedilo koje je tako udešeno da iz ovih gasova zadržava deliće katalizatora.

2. Postupak zrema zahtevu 1, naznačen time, što se gasovi propuštaju kroz veći broj cedila koji stoje u rednoj međusobnoj vezi.

3. Postupak prema zahtevu 1 ili 2, naznačen time, što se u njemu kao sredstvo za cedjenje upotrebljava vlaknasti materijali otporni prema vatri.

4. Postupak prema zahtevu 3, naznačen time, što se kao sredstvo za cedjenje upotrebljava staklena vuna.

5. Postupak prema zahtevu 3, naznačen time, što se kao sredstvo za cedjenje upotrebljava kvarcna vuna.

6. Postupak prema kojem bilo od prethodnih zahtevu, naznačen time, što se katalizator od dragocenog metala održava na temperaturi višoj od nekih 650° C.

7. Postupak prema zahtevima 1—7, naznačen time, što gas koji treba da se pretvori sadrži amonijak.

8. Postupak prema zahtevu 8, naznačen time, što se amonijak pretvara u azotnu kiselinu.

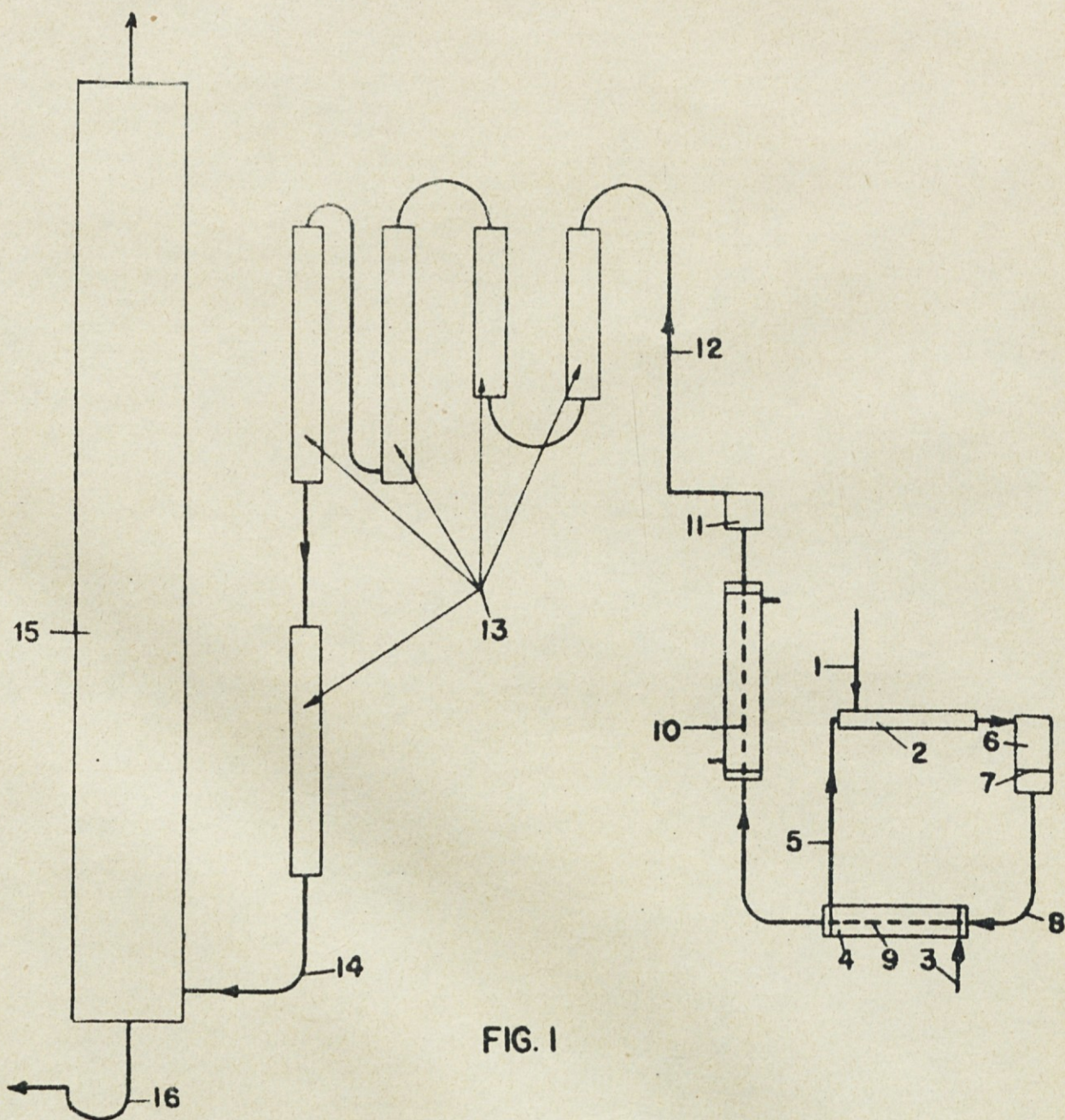
9. Postupak prema zahtevima 8 i 9, naznačen time, što se pomenuti gasovi pretvaraju u kiselinu hlađenjem i apsorbovanjem ovih gasova pošto oni prođu kroz pomenuto cedilo.

10. Postupak prema zahtevima 1—11, naznačen time, što se gasovi propuštaju kroz pomenuto cedilo dok im je temperatura iznad temperature kondenzovanja vodene pare.

11. Postupak prema kojem bilo zahtevu od 1 do 12, naznačen time, što se upotrebljava katalizator koji se sastoji od platine ili je sadrži u sebi.

12. Naprava za pretvaranje gasova pomoću katalizatora od dragocenog metala, naznačena time, što sadrži komoru pretvaranja i u ovom vodu cedilo koje je tako udešeno da zadržava deliće katalizatora iz gasova koji prolaze kroz taj vod.

13. Naprava prema zahtevu 14, naznačena time, što se procedeni gasovi vode ka kondenzacionim hladnjacima, a odavde ka apsorpcionom tornju koji je tako udešen da od ovih pretvorenih gasova pravi kiselinu.



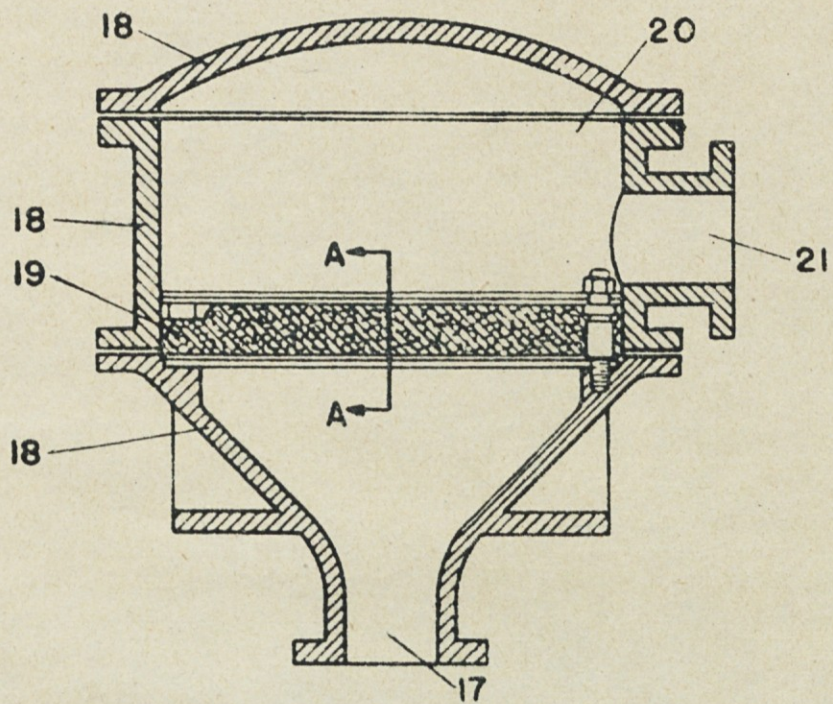


FIG. 2

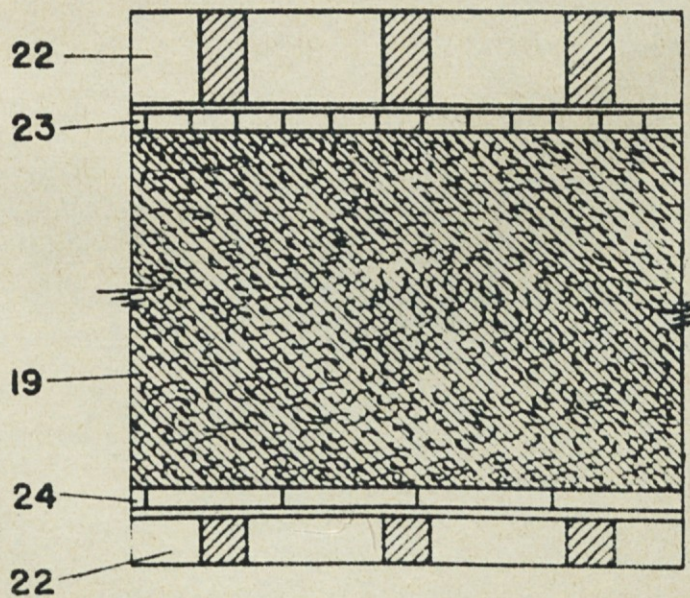


FIG. 3

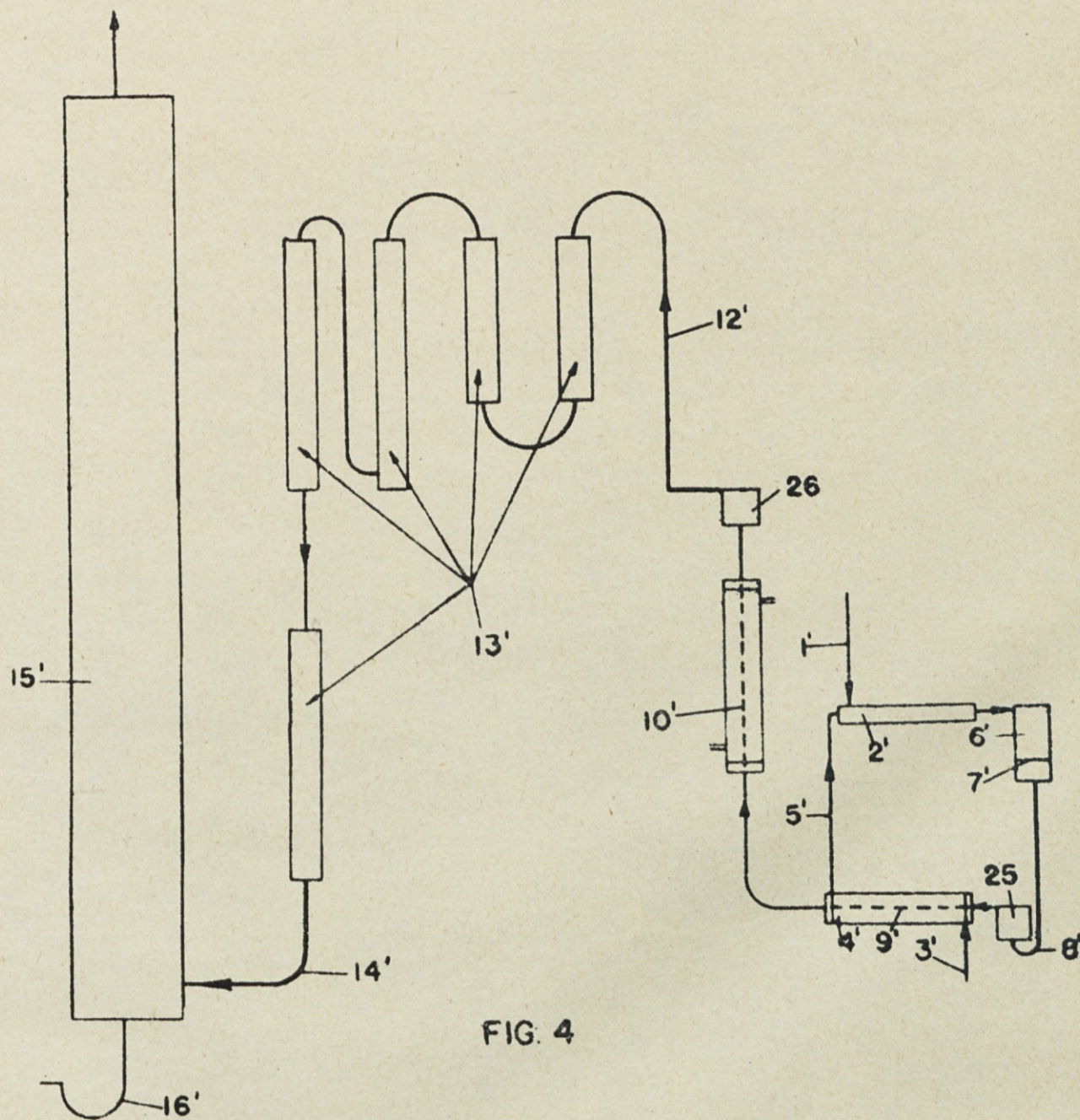


FIG. 4

