

(19) DANMARK



Patentdirektoratet
TAASTRUP

(12) PATENTSKRIFT

(11) 169182 B1

(21) Patentansøgning nr.: 0121/91

(51) Int.Cl.5

C 22 B 11/00

(22) Indleveringsdag: 24 jan 1991

C 01 B 21/26

(24) Løbedag: 09 aug 1982

(41) Alm. tilgængelig: 24 jan 1991

(45) Patentets meddelelse bkg. den: 05 sep 1994

(86) International ansøgning nr.: -

(62) Stamansøgning nr.: 3575/82

(30) Prioritet: 12 aug 1981 US 292113 12 aug 1981 US 292114 16 dec 1981 US 331333

(73) Patenthaver: *Engelhard Corporation; 101 Wood Avenue; Iselin; New Jersey 08830-0770, US

(72) Opfinder: Robert W. *Hatfield; US, Bahjat S. *Beshty; US, Hyo C. *Lee; US, Ronal M. *Heck; US, Thomas H. *Hsiung; US

(74) Fuldmægtig: Internationalt Patent-Bureau

(54) Fremgangsmåde til genudvinding af platin i et salpetersyreanlæg

(56) Fremdragne publikationer

121-91

(57) Sammendrag:

Platin, der er mistet fra et katalysatortrådnæt i et salpetersyreanlæg, genudvindes under anvendelse af et genudvindingstrådnæt anbragt umiddelbart efter katalysatortrådnettet i strømmens retning. Genudvindingstrådnettet består af palladium eller en legering indeholdende en væsentlig andel palladium, og maskestørrelsen og tr addediameteren for genudvindingstrådnettet vælges således, at den forudsagte genudvindingstrådnetscykluslængde er fra 0,9 til 1,1 gange katalysatortrådnetscykluslængden.

121-91

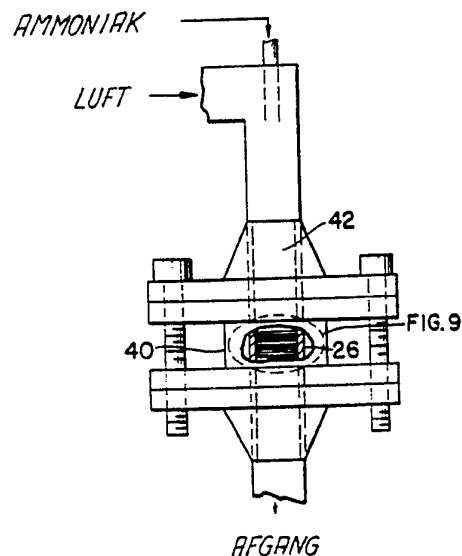


FIG. 10

Opfindelsen angår en fremgangsmåde til genudvin-
ding af platin, der er mistet fra et platinholdigt ka-
taly satortrådnet i et salpetersyreanlæg, hvori kata-
ly satortrådnettet erstattes periodisk, hvor perioden
5 kaldes katalysatortrådnetcykluslængden "Tp", ved hvil-
ken i det mindst ét genudvindingstrådnet bestående af
palladium eller en legering indeholdende en væsentlig
andel palladium anbringes tæt op til og i strømmens
retning efter katalysatortrådnettet.

10 Salpetersyre fremstilles kommercielt ved at føre
ammoniak og luft over en oxidationskatalysator, der i
almindelighed er et net vævet af platin-rhodium-lege-
ringstråd. Typisk ligger temperaturen af den gas, der
forlader nettet, fra ca. 810°C til ca. 960°C, for det
15 meste over 850°C. Idet ammoniak oxideres, mistes pla-
tin langsomt fra nettet, eventuelt i form af de mere
flygtige oxider. Også rhodium mistes, men dette er ikke
et så alvorligt problem. Tabshastigheden afhænger af
anlægstypen. Typisk vil et højtryksanlæg for hvert om-
20 dannet ton ammoniak miste mere end 1 gram platin, mens
lavtryksanlæg vil miste mindre. Selv om katalysator-
hastigheden er lille udtrykt i form af dets vægt, er
omkostningerne i almindelighed ganske væsentlige. Ved
mange anlæg er det blevet sagt, at omkostningerne til
25 platin, der mistes under produktionen, er den næststør-
ste udgift ved anlægget og kun overgås af udgiften til
ammoniakudgangsmaterialet.

Der er blevet gjort mange forsøg på at genudvin-
de noget af platinet og rhodiumet. Filtre af forskelli-
30 ge materialer er blevet anbragt efter katalysatornettet
i strømmens retning for mekanisk at opfange og tilbage-
holde faste platin- og rhodiumpartikler. Senere opdage-
des det, at forskellige palladiumlegeringer havde evnen
til at udtrække platinholdige dampe fra gasstrømmen.
35 Mekanismen for denne udtrækning har været emnet for no-
gen diskussion, men der er fremsat teorier om, at pla-

tinoxid i gasfasen under reaktionen kan omdannes til platin, der enten returnerer til katalysatornettet eller føres bort med strømmen for eventuelt at legeres med palladium og katalysere dannelse af flygtige palladiumforbindelser (se Holtzmann, Chemie-Ingenieur-Technik, bind 40, nr. 24:1229-37, 1968). Der er blevet udvalgt forskellige legerende grundstoffer i det væsentlige på grund af deres evne til at forbedre palladiums mekaniske egenskaber. Typiske kommercielle palladiumlegeringer har indeholdt ca. 80 vægt% palladium og 20 vægt% guld. Genudvindingslegeringer anvendes i almindelighed i form af multiple plader af vævet net, men strikkede net eller andre perforerede elementer kan også anvendes. Genudvindingsnettet er i almindelighed anbragt så tæt som muligt ved katalysatornettet ofte indenfor nogle få millimeter, i almindelighed ikke mere end 10 millimeter. Eftersom katalysatornettet i et salpetersyreanlæg udskiftes regelmæssigt efter et skema for ca. hver 35 til hver 270 dage, afhængigt af anlægskonstruktionen, udskiftes genudvindingsnettet praktisk i almindelighed, når katalysatornettet skiftes, skønt det er muligt at erstatte det mindre ofte. Denne teknik, der for tiden er meget anvendt, er beskrevet nærmere i US-patentskrift nr. 3.434.820; Platinum Metals Review, bind 13 [nr. 1]: side 2-8 (Januar, 1969); GB-patentskrift nr. 1.082.105; og i Chemie-Ingenieur-Technik, bind 40, nr. 24; 1229-37 (1968). Herved har den opnåede genudvindingseffektivitet for hver plade genudvindingsnet ved anvendelsen af denne teknik, ligget fra ca. 10 til 60%, i det væsentlige afhængigt af anlægstypen, hvilket i almindelighed er anført udtrykt ved anlæggets nitrogenbelastning.

Ved anvendelse af fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse er det muligt at forøge effektiviteten af hver plade af genudvindingsnet med adskillige procent eller at opnå tilsvarende genudvinding med færre plader net.

Ifølge den foreliggende opfindelse tilvejebringes der en fremgangsmåde til genudvinding af platin, der er mistet fra et platinholdigt katalysatortrådnet i et salpetersyreanlæg, hvori katalysatortrådnettet erstattes periodisk, hvor perioden kaldes katalysatortrådnetcykluslængden "Tp", ved hvilken i det mindst ét genudvindingstrådnet bestående af palladium eller en legering indeholdende en væsentlig andel palladium anbringes tæt op til og i strømmens retning efter katalysatortrådnettet, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved, at maskestørrelsen og tråddiameteren for genudvindingstrådnettet vælges således, at den forudsagte genudvindingstrådnetcykluslængde "T" som beregnet efter formlen

$$T = \frac{W}{1,25 \eta b_m L_m}$$

ligger i området fra 0,9 Tp til 1,1 Tp, hvor "W" er vægten i gram pr. m² af genudvindingstrådnetpladen, "b_m" er vægten i gram af platin, der er mistet fra katalysatortrådnettet pr. ton omdannet nitrogen (i ammoniak), "L_m" er vægten i ton af nitrogen (i ammoniak), der føres over hver m² af katalysatortrådnettet pr. dag, og "η" er genudvindingseffektiviteten for genudvindingstrådnetpladen som beregnet efter formlen

$$\eta = 1 - \exp \left[- \frac{2C}{Sc^{2/3}} \cdot \frac{ad_w}{Re^m \xi^{1-m}} \right]$$

hvor "ξ" er den volumetriske hulrumsfraktion for trådnettet, "Sc" er Schmidt-tallet for diffusion af oxideret platin i effluenten fra katalysatortrådnettet, "Re" er Reynolds-tallet på basis af tråddiameteren og den gennemsnitlige hastighed af processtrømmen lige inden genudvindingstrådnettet, dvs.

$$Re = \frac{G d_w}{\mu}$$

hvor "G" er massehastigheden ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) af den gas-
 5 formige strøm, der føres til katalysatoren, og " μ " er
 den dynamiske viskositet ($\text{Pa} \cdot \text{s}$) af effluenten fra katalysatortrådnettet, "C" er den pågældende masseoverføringskorrelationskoefficient for trådnettet, "a" er det specifikke bulkoverfladeareal (cm^{-1}) af trådnettet, "m"
 10 er den pågældende masseoverføringskorrelationseksponent for trådnettet, og " d_w " er den geometriske middelværdi af begyndelses- og slutdiameteren (cm) af trådene i trådnettet.

Der kan benyttes forskellige hensigtsmæssige ud-
 15 førelsesformer for fremgangsmåden ifølge opfindelsen som angivet i krav 2-7.

Således overstiger genudvindingstrådnettets effektivitet (η) fortrinsvis $1 - \exp(-3,22(L_m^{0,7}))$, hvori L_m er som defineret ovenfor.

20 Fremgangsmåden ifølge opfindelsen belyses nærmere under henvisning til tegningen, hvorpå

fig. 1 er et diagram, der viser den forudsagte øjeblikkelige genudvindingseffektivitet for forskellige genudvindingstrådnet i et salpetersyreanlæg med en nitrogenbelastning på 13,6 ton (15 "short tons") nitrogen
 25 i ammoniak pr. m^2 katalysatortrådnet pr. dag, idet der arbejdes med en katalysatortemperatur på 900°C og en ammoniakkoncentration i fødestrømmen på 10 mol%,

fig. 2 og 3 er diagrammer, der er analoge med
 30 fig. 1, bortset fra at de tilsvarende nitrogenbelastninger er henholdsvis 51,7 og 90,7 ton (57 og 100 "short tons"),

fig. 4 viser kurver over genudvindingsfunktionen " η " som funktion af tråddiameteren for forskellige materialer for et lærredsvævet net,
 35

fig. 5 viser en kurve over det forventede platin-tab som funktion af nitrogenbelastningen for et typisk salpetersyreanlæg,

fig. 6 er en kurve, der viser de med den omhandlede opfindelse opnåelige gennemsnitlige genudvindingseffektiviteter over katalysatorcyklusen som en funktion af nitrogenbelastningen for et typisk anlæg,

5 fig. 7 viser en sammenligning mellem forudsagte genudvindingseffektiviteter og et antal eksperimentelt bestemte punkter,

fig. 8 viser et isometrisk billede af et typisk lærredsvævet trådnet,

10 fig. 9 viser et tværsnitbillede af katalysator- og genudvindingstrådnetpakken i en salpetersyrereaktor, og

fig. 10 viser et skematisk billede af salpetersyrereaktoren.

15 I mange tilfælde kan der opnås høje effektiviteter ved anvendelse af en trådnetkonfiguration, hvori det oprindelige produkt af maskestørrelse (i tråde pr. længdeenhed) og tråddiameteren er større end 0,2 for trådnet, der indeholder en væsentlig andel palladium og
20 en mindre andel nikkel. Fortrinsvis vil det oprindelige produkt mellem maskestørrelse og tråddiameter ligge i området fra 0,2 til 0,9. For de legeringer, der svulmer mindre, såsom palladium-guld, bør det oprindelige produkt mellem maskestørrelse og tråddiameter være mindst
25 0,3 og fortrinsvis ligge i området fra 0,3 til 0,9, mere foretrukket fra 0,35 til 0,9. For 95% Pd : 5% Ni-trådnet foretrækkes det, at maskestørrelsen N ligger i området fra 3,9 til 31,5 cm^{-1} (10 til 80 inch^{-1}), at d_w ligger i området fra 0,0076 til 0,23 cm (0,003 til
30 0,090 inches), og at deres respektive værdier er således, at det oprindelige produkt mellem N og d_w er større end 0,2.

I praksis kan de oprindelige øjeblikkelige genudvindingseffektiviteter (η), dvs. den procentdel platin i strømmen, der genudvindes med et enkelt trådnet
35 tin i strømmen, der genudvindes med et enkelt trådnet med stort palladiumindhold, med henblik på den omhand-

lede opfindelse under de betingelser, der foreligger i de fleste kommercielle anlæg, anslås ved anvendelse af den quasi-empiriske formel

$$\eta = 1 - \exp \left[- \frac{2C}{Sc^{2/3}} \cdot \frac{ad_w}{Re^m \xi^{1-m}} \right] \quad (1)$$

hvor "ξ" er den volumetriske hulrumsfraktion for trådnettet, der fortrinsvis er mindre end 0,76, og mere foretrukket mindre end 0,685, men større end 0; "Sc" er Schmidt-tallet for diffusionen af oxideret platin i effluenten fra katalysatortrådnettet, hvilket tal i almindelighed ligger mellem 0,8 og 1,0, "Re" er Reynolds-tallet baseret på tråddiameteren og den gennemsnitlige hastighed af processtrømmen lige inden genudvindings- trådnettet, dvs.

$$Re = \frac{G d_w}{\mu} ,$$

hvor "G" er massehastigheden af den gasstrøm, der føres til katalysatoren, "μ" er den dynamiske viskositet af effluenten fra katalysatortrådnettet; Reynolds-tallet vil typisk ligge mellem 10 og 200, oftest fra 20 til 50; "C" er den pågældende masseoverføringskorrelationskoefficient for prøvetrådnettets geometri, hvilket koefficient i almindelighed ligger indenfor området fra ca. 0,4 til 1; "a" er nettets specifikke bulkoverfladeareal i cm⁻¹, dvs. det totale overfladeareal af 1 cm² trådnet divideret med dets overfladerumfang, "a" har i almindelighed en værdi indenfor området fra ca. 21 til 252 cm⁻¹ (53 til 640 inch⁻¹); "m" er den pågældende masseoverføringskorrelationseksponent for trådnettets konfiguration og har i almindelighed en værdi på fra ca. 0,6 til 0,8; og "d_w" er diameteren af trådene i trådnettet i cm. De fleste af de tråde, der anvendes i trådnet anvendt ifølge opfindelsen, vil have diametre, der varierer mellem 0,0038 og 0,051 cm (0,0015 og 0,02 inches).

For et kvadratisk lærredsvævet trådnet, såsom de, der oftest mødes i praksis, er de følgende tilnærmelser nyttige:

$$a = \pi [1 + N^2 d_w^2]^{1/2} N$$

hvor "N" er maskestørrelsen udtrykt som trådtallet pr. cm, og

$$\xi = 1 - 1/4 \pi N d_w (1 + N^2 d_w^2)^{1/2}$$

Metoder til bestemmelse af den passende masseoverføringskorrelationskoefficient "C" og masseoverføringskorrelationsekspONENT "m" er velkendte for fagmænd. En glimrende oversigt over den litteratur, der vedrører de almindelige konfigurationer, findes i "Estimation of Platinum Catalyst Requirement for Ammonia Oxidation" af Roberts og Gillespie i Advances in Chemistry Series, nr. 133, Chemical Reaction Engineering II, 1974, siderne 600-611. For mere ualmindelige konfigurationer kan disse konstanter bestemmes eksperimentelt. For de almindelige stablede trådnet kan passende korrelationer findes i Satterfield og Cortez, Ind. Eng. Chem. Fundamentals (1970) vol. 9, 613 samt Shah, Ph. D. Thesis, University of Birmingham, England (1970). Med henblik på den omhandlede opfindelse vil ligning (1) virke tilstrækkeligt med værdier for "C" på 0,94 og for "m" på 0,7 for de trådnet, reaktorer og strømningsbetingelser, der beskrives i den foreliggende beskrivelse, såfremt der anvendes de værdier for Schmidt-tallet og viskositeten, der anføres nedenfor, selvom de diffunderende materialer ikke nødvendigvis er platinoxid.

For at fremme konstruktion af genudvindingstrådnet til et bestemt anlæg kan der konstrueres grafer for effektivitet mod tråddiameter svarende til figurerne 1, 2 og 3 under anvendelse af formel (1).

I praksis varierer egenskaberne af gasstrømmene kun lidt over de temperaturområder, der mødes i prak-

sis fra ca. 810 til ca. 960°C, således at egenskaber ved 900°C kan anvendes med blot en lille fejl. Tilsvarende reguleres koncentrationen af fødestrømmen til katalysatoren normalt til mellem 10,0 til 10,5 mol% ammoniak og 90,0 til 89,5 mol% luft, således at sammensætningen af reaktionsprodukterne fra katalysatortrådnettet forbliver konstante, så der kan anvendes fysiske egenskaber i dette område. I disse områder er Schmidt-tallet ca. 0,9 til 0,95 for diffusion af platinoxid-dampe i luft, og gassens dynamiske viskositet er ca. $4,2 \times 10^{-6}$ Pa·s (ca. $4,2 \times 10^{-5}$ poise).

Følgelig bestemmes effektiviteten η primært af maskestørrelsen "N" og tråddiameteren " d_w " for en given nitrogenbelastning " L_m ", hvor nitrogenbelastningen " L_m " er vægten i ton af nitrogen (i ammoniak), der føres gennem hver kvadratmeter af katalysatortrådnettet pr. dag (eller "L", hvor nitrogenbelastningen "L" er vægten i "short tons" af nitrogen (i ammoniak), der føres gennem hver kvadratmeter af katalysatortrådnettet pr. dag). Effektiviteten kan således afsættes som en funktion af tråddiameteren for et antal maskestørrelser. Yderligere kan hulrumsfraktionen vises parametrisk på samme graf, således at effektiviteten og hulrumsfraktionen kan bestemmes samtidigt for enhver gives kombination af tråddiameter og maskestørrelse. For en given hulrumsfraktion og antal trådnetplader kan trykfaldet gennem trådnettet skønnes ved anvendelse af kendte korrelationer. Til opnåelse af høj genudvindingseffektivitet uden overdreven trykfald gennem trådnettet foretrækkes det, at den volumetriske hulrumsfraktion (ξ) ligger mellem ca. 0,5 og ca. 0,76. Volumetriske hulrumsfraktioner fra ca. 0,5 og ned til ca. 0,3 kan give endog bedre genudvindingseffektiviteter, men der må omhyggeligt sørges for at understøtte genudvindingstrådnettet korrekt således at det ikke beskadiges eller flyttes af kraften fra den gasstrøm, der passerer

gennem det. Ved mange anvendelser vil volumetriske hulrumsfraktioner mellem ca. 0,685 og ca. 0,5 give en fremragende kombination af særligt høj genudvindings-effektivitet med acceptabelt trykfald. Hulrumsfraktioner på ca. 0,3 og mindre kan anvendes til opnåelse af ekstremt høje genudvindingseffektiviteter, men mange eksisterende anlæg ville kræve modifikation af netunderstøtningen for at modstå og korrekt fordele den resulterende kraft fra strømmen på nettet. Under nogle omstændigheder kan kraftomkostninger på grund af trykfaldet også være af nogen betydning. I praksis er det imidlertid normalt tilstrækkeligt at begrænse overvejelserne omkring de volumetriske hulrumsfraktioner til over ca. 0,3 og fortrinsvis i området fra ca. 0,5 til ca. 0,76. Det mest foretrukne område af hulrumsfraktioner ligger fra ca. 0,5 til ca. 0,685.

Den omhandlede fremgangsmåde til udvælgelse af et trådnæt udøves let ved at plotte i det mindste en del af den passende effektivitet-mod-tråddiameter-graf for betingelserne såsom temperatur, tryk og nitrogenbelastning for det anlæg, der betragtes. Derefter kan katalysatorcykluslængdelinien plottes på denne graf under anvendelse af den følgende procedure, således at såfremt der vælges en maske- og tråddiameterkombination nær ved katalysatorcykluslængdelinien, vil den gennemsnitlige genudvindingseffektivitet for nettet over katalysatorcyklusen ($\bar{\eta}$) være i overensstemmelse med opfindelsen.

Katalysatorcykluslængdelinien plottes ved at bestemmes hvilke net, der vil give acceptable effektiviteter (η), ved at tegne en vandret linie svarende til den acceptable minimumseffektivitet henover den passende effektivitet-mod-tråddiameter-graf såsom figurerne 1 til 3. Derefter bestemmes de passende genudvindingsnetcykluslængder "T" for et antal maskestørrelser og tråddiameter oven over denne vandrette linie ved anvendelse af formlen

$$T = \frac{W}{1,25\eta bL} \quad \text{eller} \quad T = \frac{W}{1,25\eta b_m L_m}$$

hvor "W" er vægten af hver kvadratmeter genudvindings-
 5 trådnetplade, og " b_m " er den mængde platin, der mistes
 pr. ton forarbejdet ammoniak (eller "b" er den mængde
 platin, der mistes pr. "short ton" forarbejdet ammoniak). Ifølge den omhandlede opfindelses model er platin-
 genudvindingshastigheden omtrent konstant, i det mind-
 10 ste indtil genudvindingstrådnetcykluslængden er blevet
 nået, men falder hurtigt derefter. "W" er i almindelig-
 hed

$$\frac{\eta \rho_w}{2} \Phi$$

15 ρ_w er genudvindingsnettets densitet,
 Φ kan for et enkelt lærredsvævet net bestemmes ud fra
 fig. 4. For net med en anden vævning end lærredsvævning
 kan vægten beregnes på tilsvarende vis ud fra første
 principper eller kan om nødvendigt bestemmes empirisk.
 20 Såfremt der ikke er bedre data tilgængelige fra anlæg-
 gets drift eller driften af et tilsvarende anlæg, kan
 "b" skønnes ud fra fig. 5, der viser platintab pr. ton
 forarbejdes nitrogen som funktion af nitrogenbelastnin-
 gen på katalysatortrådnettet. Endeligt tegnes den kata-
 25 lysatorcykluslængdelinie, der forbinder de punkter,
 hvor genudvindingstrådnetcykluslængden "T" falder sam-
 men med den planlagte katalysatorcykluslængde for an-
 lægget, " T_p ". Derefter vælges et trådnet, der giver en
 acceptabel effektivitet og trykfald nær denne linie.
 30 For at minimere investeringsomkostningerne bør der for-
 trinsvis vælges et trådnet med minimal vægt, der både
 vil give en effektivitet i overensstemmelse med opfin-
 delsen og passe til anlæggets planlagte katalysator-
 cykluslængde. Det foretrækkes, at der anvendes trådnet-
 35 plader med en vægt på mindre end 686 g/m^2 (2,05 Troy
 ounces pr. ft^2) eller mere foretrukket mindre end 636
 g/m^2 (1,9 Troy ounces pr. ft^2).

Forudsat at genudvindingstrådcykluslængden for forudgående trådnet ikke er blevet overskredet, bestemmes genudvindingstrådnetcykluslængden for det n^{te} net ved formlen

5

$$T_n = \frac{W_n}{1,25\eta_n \cdot bL \left[\prod_{i=1}^{n-1} (1-\eta_i) \right]}$$

hvor " η_i " er genudvindingseffektiviteten af den i^{te} genudvindingstrådnetplade, og " W_n " er vægten af det n^{te} trådnet. I praksis kan trådnet tilføjes, indtil omkostningerne for mistet palladium, renterne af investeringen til trådnet, fabrikation og installation i forhold til driften og genudvindingscyklusen ikke retfærdiggøres af vægten af det genudvundne platin. Normalt vil der mistes fra ca. 0,3 til ca. 0,5 g palladium fra genudvindingstrådnettet for hvert gram genudvundet platin. I mange tilfælde vil det være fordelagtigt at anvende trådnet med relativt grove masker og store tråddiametre i de første lag af genudvindingstrådnettet, og anvende finere masker, tyndere tråde eller begge dele i de efterfølgende trådnet, selvom de første trådnets effektivitet ikke bliver så høj, som det var muligt at opnå. Ved at vælge maskestørrelsen og tråddiameteren for hvert trådnet på passende måde, er det muligt at opnå genudvindingstrådnetcykluslængder, der ligger tæt ved den planlagte katalysatorcykluslængde for hvert trådnet i pakken. Dette resultat kan opnås, eftersom effektiviteten af de i strømmens retning efterfulgte trådnet kan gøres større end effektiviteten af de i strømmens retning foranliggende trådnet.

Såfremt det ønskes at konstruere genudvindingspakker, således at der opnås omtrent ens genudvindingsstrådnetcykluslængder for hver plade i pakken, bør den første plade i pakken konstrueres som beskrevet ovenfor, således at den vil have en gennemsnitlig genud-

vindingseffektivitet over katalysatorcyklusen indenfor et acceptabelt område, og fortrinsvis større end $1 - \exp(-3,22/L_m^{0,7})$, dvs. større end $1 - \exp(-3,45/L^{0,7})$. Genudvindingstrådnetcykluslængden for denne første
 5 trådnetplade vil ligge i området fra ca. 9/10 til 11/10 af den planlagte katalysatortrådnetcykluslængde for anlægget. Den geometriske konfiguration af hver efterfølgende trådnetplade kan derefter vælges, således at det følgende forhold omtrentlig er tilfredsstillet for hver
 10 trådnetplade:

$$15 \quad a_n \left(\frac{d_n}{\eta_n} \right)^{1-m} = \frac{Sc}{2C}^{2/3} \left(\frac{G}{\mu} \right)^m \ln \left\{ \frac{1 + \frac{\bar{\eta}_i}{\Phi_1} \left[\Phi_n - \sum_{i=1}^n \Phi_i \right]}{1 - \frac{\eta_1}{\Phi_1} \sum_{i=1}^n \Phi_i} \right\}$$

hvor a_n , d_n og ξ_n er henholdsvis det specifikke bulk-overfladeareal, tråddiameter og hulrumsfraktion for den
 20 n^{te} plade i trådnettet, η_1 er den gennemsnitlige genudvindingseffektivitet for den første trådnet, η_i og Φ_i er de respektive genudvindingseffektiviteter og genudvindingsfunktioner for den i^{te} trådnetplade, Sc , G , C , m og μ er som defineret tidligere, mens n er an-
 25 tallet af trådnetplader, der konstrueres til pakken. F.eks. bør forholdet omtrentligt tilfredsstilles med $n=2$ for den anden trådnetplade i pakken, for den tredje med $n=3$ osv. Der kan opnås yderst forbedrede resultater ved at sikre, at i det mindste ét trådnet (fortrinsvis
 30 i det mindste to) i pakken har en gennemsnitlig genudvindingseffektivitet, der overstiger $1 - \exp(-3,22/L_m^{0,7})$, dvs. $1 - \exp(-3,45/L^{0,7})$, og at i det mindste én, men fortrinsvis mindst to trådnetplader, har en genudvindingstrådcykluslængde på fra ca. 9/10 til ca. 11/10
 35 af den planlagte katalysatortrådnetcykluslængde.

Ved anvendelse af fremgangsmåden ifølge opfindelsen til et givet anlæg er det muligt at opnå gennemsnitlige enkeltpladegenudvindingseffektiviteter over

katalysatorcyklusen (η), der er større end de værdier, der er anført i søjle 2 i nedenstående tabel I. Under anvendelse af foretrukne konfigurationer er det muligt at opnå gennemsnitlige effektiviteter større end de, 5 der er anført i søjle 3. Fig. 6 er en graf, der belyser de opnåelige gennemsnitlige genudvindingseffektiviteter over katalysatorcykluslængden med de foretrukne trådnet anvendt ifølge opfindelsen som en funktion af nitrogenbelastningen i sammenligning med effektiviteter, der er 10 rapporteret i den kendte teknik.

I praksis indeholder genudvindingstrådnet næsten altid en væsentlig andel palladium og mindre tilsætnin- ger af andre legerende grundstoffer, der forbedrer de mekaniske egenskaber. Med en væsentlig andel palladium 15 menes, at genudvindingstrådnet indeholder mindst ca. 70 vægt% palladium. Genudvindingstrådnettene vil for- trinsvis indeholde mindst ca. 80% palladium og mere fo- retrukket 90%. De mest foretrukne genudvindingstrådnet indeholder mindst ca. 95 vægt% palladium. Den mest ud- 20 bredt anvendte legering har måske været en legering in- deholdende 80% palladium og 20% guld. Skønt denne lege- ring har fundet udbredt anvendte, har der været søgt efter alternativer, eftersom inkorporeringen af guld forøger trådnettets pris meget. Andre legerende grund- 25 stoffer til palladium indbefatter andre platinggruppe- metaller, nikkel, mangan, chrom, carbon og bor. Særligt anvendelige palladiumlegeringer indbefatter palladi- um/guld, palladium/platin, palladium/nikkel, palladi- um/kobber, palladium/ruthenium og palladium/sølv.

Tabel I

	Anlægsbelastning ton ("short tons") nitrogen som ammo- niak pr.m ² pr. dag	Effektiviteten af net anvendt iføl- ge opfindelsen	Effektivite- ten af fore- trukne net
5	9,1-13,6 (10-15)	49	52
	13,6-18,1 (15-20)	41	44
	18,1-22,7 (20-25)	35	37
10	22,7-27,2 (25-30)	31	33
	27,2-31,8 (30-35)	28	30
	31,8-36,3 (35-40)	25	27
	36,3-40,8 (40-45)	23	24
	40,8-49,9 (45-55)	21	22
15	49,9-59,0 (55-65)	19	20
	59,0-68,0 (65-75)	17	18
	68,0-77,1 (75-85)	16	16
	77,1-90,7 (85-100)	15	15
	90,7+ (100+)	13	14

20

Med henblik på den omhandlede opfindelse er de foretrukne legeringer palladium/guld- og palladium/nikkellegeringer, især legeringer, der indeholder mindst ca. 80% palladium. 95% palladium og 5% nikkel

25 er en særlig fordelagtig legering for udøvelse af den omhandlede opfindelse, eftersom den er relativt billig og let fabrikeres, og eftersom trådene, ved at blive udsat for den varme platinholdige effluent, svulmer og kan fordoble deres diameter, inden de skal fjernes. I

30 nogle tilfælde kan tråddiametrene i trådnettet mere end fordobles og nå op til omtrent 2½ gange deres oprindelige diameter. Ved at tage korrekt hensyn dertil kan denne svulmen være særlig fordelagtig, eftersom trådnetnets effektivitet stiger, når trådene svulmer.

35 F.eks. i et anlæg med en nitrogenbelastning på 51,7 ton (57 "short tons") pr. m² pr. dag, kunne et trådnet med

en maskestørrelse på $14,2 \text{ cm}^{-1}$ (36 inch^{-1}) og med $0,0173 \text{ cm}$ ($0,0068 \text{ inch}$) tråddiameter med en oprindelig effektivitet på ca. 11% give en effektivitet på ca. 14%, efter at trådene svulmede til $0,0305 \text{ cm}$ ($0,012$
 5 inch), og over ca. 18%, såfremt trådene når $2\frac{1}{2}$ gange deres oprindelige diameter. Således kan et trådnet, der gav en øjeblikkelig effektivitet, som oprindelig var uden for det ønske område, svulme til at give en gennemsnitlig effektivitet indenfor det ønskede område og
 10 give en meget højere effektivitet end den, der ville være forudsagt på basis af den oprindelige konfiguration.

Såfremt nikkel/palladium-trådnet anvendes, kan der således vælges et trådnet, hvis genudvindingseffektivitet på basis af dets oprindelige konfiguration er
 15 mindre end $1 - \exp(-3,22/L_m^{0,7})$, dvs. $1 - \exp(-3,45/L^{0,7})$, men ved opsvulmen giver disse trådnet en gennemsnitlig genudvindingseffektivitet over katalysatorcyklusen, der er større end $1 - \exp(-3,22/L_m^{0,7})$, dvs. større end
 20 $1 - \exp(-3,45/L^{0,7})$.

I tilfældet med 95% Pd : 5% Ni korrelerer de gennemsnitlige genudvindingseffektiviteter over katalysatorcyklusen (η) bedst, såfremt genudvindingen forudsiges på basis af den geometriske middelværdi for de
 25 oprindelige og opsvulmede diametre, men der kan opnås tilstrækkelig korrelation for 80% Pd : 20% Au-trådnet, såfremt genudvindingen forudsiges på basis af den oprindelige diameter, eftersom svulmningsvirkningen synes at være noget mindre udtalt. Såfremt det ønskes at tage
 30 højde for opsvulmningsvirkningen i et palladium-guldlegeringstrådnet, kan den geometrisk gennemsnitlige tråddiameter skønnes ved at multiplicere den oprindelige diameter med 1,1. Ofte kan den geometrisk gennemsnitlige diameter for 95% Pd : 5% Ni skønnes tilfredsstillende ved at multiplicere den oprindelige diameter med en
 35 faktor i området fra ca. 1,4 til 1,6, afhængigt af

trådnettets placering i genudvindingspakken, idet den øvre ende af området anvendes til det første eller andet lag i pakken, og den nedre ende til det femte og sjette lag. For nærmere enkeltheder se driftseksempel 5 11. Ligning 1 kan således også anvendes til at skønne gennemsnitlige effektiviteter, såfremt der anvendes geometriske middeltråddiametre, og genudvindingstrådcykluslængden ikke overskrides.

10 Særlige udførelsesformer

Som vist i fig. 8 kan de ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen benyttede genudvindingstrådnet anvendes i form af trådnet 10 med tråde 20 og åbninger 30. Som forklaret, bestemmer kombinationen 15 mellem diameteren af trådene 20 i cm og maskestørrelsen eller antallet af tråde pr. lineær cm masseoverføringsparametrene (MTP) for trådnettet efter formlen

$$MTP = \frac{a d_w}{Re^m \xi^{1-m}}$$

20

Derefter kan antallet af masseoverføringsenheder (MTU), der repræsenteres af et enkelt trådnet, bestemmes udfra ligningen

$$25 \quad MTU = \frac{2C}{Sc^{2/3}} MTP$$

Som vist i fig. 9 anbringes et trådnetensemble 26 inden en typisk kørsel i et reaktionskammer 40 (fig. 10) i et forbrændingskammer 42. Dette ensemble 30 26 indbefatter en genudvindingstrådnetpakke 21 og en katalysatorpakke 25, der er anbragt op til hinanden. Katalysatorpakken 25 indeholder individuelle plader 24 af katalysator i form af netværk eller trådnet, der er stablet det ene ovenpå det andet. I fig. 9 er katalysatorpakken 35 afbildet med syv katalysatorplader, men det skal bemærkes, at det præcise antal plader ikke er

kritisk, og det kan forøges eller formindskes efter behov til at frembringe en i det væsentlige fuldstændig omdannelse af ammoniak til nitrogenoxider. En sådan katalysator består af 90% platin/5% rhodium/5% palladium, men der kan også anvendes andre platinholdige katalysatorer med gode resultater. Genudvindingstrådnetpakken 21 indeholder to plader genudvindingstrådnet 22 anbragt mellem separatornet 23. Genudvindingstrådnetpakkerne skal have en tilstrækkelig mekanisk styrke til at modstå kraften fra processtrømmen ved høje reaktionstemperaturer og samtidig kunne modstå de korrosive virkninger fra det resterende ammoniak, oxygen og nitrogenoxidprodukter, der dannes under processen.

Eksempel 1

Et genudvindingstrådnet skal konstrueres til et salpetersyreanlæg, der arbejder ved 900°C , 10% NH_3 og en belastning på 13,6 ton (15 "short tons") nitrogen i ammoniak pr. m^2 pr. dag. Anlægget arbejder med en cykluslængde på 130 dage ved et manometertryk på 690 kPa (100 psig). Til at begynde med fremstilles et diagram (fig. 1) for enkeltpladeeffektiviteten af et genudvindingstrådnet som funktion af maskestørrelse og tråddiameter. Fig. 6 konsulteres derefter, og det bestemmes, at en effektivitet på over 40% skulle være opnåelig. Af fig. 1 kan det ses, at et trådnet med en maskestørrelse på $19,7\text{ cm}^{-1}$ (50 inch^{-1}) og med tråde med en diameter på 0,024 cm (0,0095 inch) ville give en passende øjeblikkelig effektivitet (η). For at tage højde for opsvulmen fremstilles derfor et trådnet med en maskestørrelse på $19,7\text{ cm}^{-1}$ (50 inch^{-1}) og med tråde med en diameter på 0,0152 cm (0,006 inch) af 95% Pd : 5% Ni. Ved anvendelse i reaktoren svulmer nettet med en faktor på ca. 2,5 til en tråddiameter på ca. 0,038 cm (0,015 inch) og giver en effektivitet (på basis af tråddiameterens geometriske middelværdi på 0,024 cm

(0,0095 inch)) på over 40%. Af fig. 5 kan det anslås, at et sådant anlæg kan forventes at miste ca. 0,88 til 0,99 g platin for hvert ton (0,8 til 0,9 g pr. short ton) omdannet nitrogen. Således tilføres hver m^2 trådn
 5 net, der vejer ca. 916 g/m^2 , ca. 12,75 g platin pr. dag. Ved drift kan den første trådnetsplade forventes at fjerne over 40% af dette til en genudvinding af ca. 5,1 g Pt pr. dag pr. m^2 trådnets, eller ca. 665 g/m^2 over katalysatorcyklusen. Genudvindingstrådnetscykluslængden
 10 falder nært sammen med den planlagte cykluslængde for dette anlæg, således at dette trådnets kan anvendes uden et tungere, men mindre effektivt trådnets foran det i strømmens retning. Det kan forventes at ca. 0,3 til 0,4 g palladium mistes for hvert gram genudvundet Pt. Tre
 15 trådnets anvendes til at opnå en gennemsnitlig genudvindingseffektivitet på 78%. Et efterfølgende finere og lettere trådnets kan anvendes derefter i strømmens retning til at genudvinde en del af det resterende platin, om dette ønskes.

20

Eksempel 2

Et trådnets skal konstrueres til et anlæg svarende til det i eksempel 1, bortset fra at belastningen er 51,7 ton (57 "short tons")/ $\text{m}^2 \cdot \text{dag}$, og cykluslængden er
 25 60 dage. Ifølge fig. 5 kan et anlæg af denne type forventes at miste mellem ca. 1,54 og 1,76 g Pt pr. ton (1,4 til 1,6 g pr. "short ton") omdannet ammoniak. Fig. 6 viser, at der kan opnås en effektivitet på mere end 17%. Af fig. 2 kan det ses, at dette kan opnås med et
 30 trådnets med en maskestørrelse på $23,6 \text{ cm}^{-1}$ (60 inch^{-1}) og med en tråddiameter på 0,0152 cm (0,006 inch). Der vælges et 80% Pd : 20% Au-trådnets med disse dimensioner. Under drift føres ca. 85 g Pt til hver m^2 af trådnettet og ca. 14,5 g opsamles hver dag. 6 Trådnets an
 35 vendes til at opnå en total gennemsnitlig genudvindingseffektivitet på 67%.

Eksempel 3

Et trådnnet skal konstrueres til et anlæg med en belastning på 90,7 ton (100 "short tons") nitrogen i ammoniak pr. m^2 pr. dag og en cykluslængde på 60 dage.

5 Ifølge fig. 5 kan et anlæg af denne størrelse forventes at miste mellem ca. 1,87 og 2,09 g platin for hvert ton (1,7 til 1,9 g pr. "short ton") omdannet nitrogen, mens der kan opnås en effektivitet på over 12%. Såfremt der imidlertid anvendes et 80% Pd : 20% Au-net med en ma-

10 skestørrelse på $31,5 \text{ cm}^{-1}$ (80 inch^{-1}) og en tråddiameter på 0,0127 cm (0,005 inch), er genudvindingstrådnnetcykluslængden kortere end katalysatortrådnnetcykluslængde, selvom der opnås en effektivitet på over 15%. Derfor bør der indsættes grovere, tungere trådnnet, inden de finere, lettere genudvindingstrådnnet efter katalysatortrådnnet. Eftersom et trådnnet med en maskestørrelse på $31,5 \text{ cm}^{-1}$ (80 inch^{-1}) og med 0,0127 cm (0,005 inch) tråddiameter af 80% Pd : 20% Au har en genudvindingstrådnnetcykluslængde på 60 dage med en platingenudvinding på 948 g/m^2 , skal antallet af gram Pt, der føres til hver m^2 af det første trådnnet, sænkes fra ca. 180 g til ca. 105. Således bør fire grove trådnnet med en maskestørrelse på $19,7 \text{ cm}^{-1}$ (50 inch^{-1}) og med 0,0216 cm (0,0085 inch) tråddiameter efterfølges af fi-

25 re fine trådnnet med en maskestørrelse på $26,8 \text{ cm}^{-1}$ (68 inch^{-1}) og med 0,0152 cm (0,006 inch) tråddiameter til opnåelse af en total genudvinding på 67%.

Eksempel 4

30 Der skal konstrueres et genudvindingstrådnnet-system til et salpetersyreanlæg, der arbejder ved 4,5 bar (4,5 atmosfæres) tryk og en nitrogenbelastning på 12,0 ton (13,2 "short tons") nitrogen i ammoniak pr. m^2 pr. dag over en katalysatortrådnnetcykluslængde på 150

35 dage. Katalysatortabshastigheden vides at være 0,159 g Pt og Rh pr. ton (0,144 g pr. "short ton") nitrogen. An-

læggets produktionshastighed er 300 ton (330 "short tons") HNO_3 pr. dag, og reaktorens effektive areal er $5,8 \text{ m}^2$.

Såfremt der anvendes to standard genudvindings-
5 trådnet med en maskestørrelse på $31,5 \text{ cm}^{-1}$ (80 inch^{-1})
og med $0,0079 \text{ cm}$ ($0,0031 \text{ inch}$) trådnetdiameter af 80%
Pd : 20% Au, er den forudsagte genudvindingstrådnetcykluslængde kun ca. 130 dage, resulterende i en gennemsnitlig genudvindingseffektivitet for anlægscyklus-
10 længden på ca. 46% pr. trådnet eller en total på 71%
for begge trådnet.

Ved at følge proceduren fra eksempel 1 kan det ses, at såfremt der anvendes to genudvindingstrådnet med en maskestørrelse på $19,7 \text{ cm}^{-1}$ (50 inch^{-1}) og med
15 $0,0163 \text{ cm}$ ($0,0064 \text{ inch}$) tråddiameter af 95% Pd : 5% Ni i stedet for standardtrådnettene, overskrider den forudsagte genudvindingstrådnetcykluslængde for det første trådnet en lille smule 150 dage for en gennemsnitlig genudvindingseffektivitet over cykluslængden på 72% pr.
20 trådnet for en total på 92%.

Således genudvinder hver m^2 af de forbedrede trådnet anvendt ifølge opfindelsen over 370 yderligere gram platin over hver cykluslængde.

P A T E N T K R A V

1. Fremgangsmåde til genudvinding af platin, der
 5 er mistet fra et platinholdigt katalysatortrådnet i et
 salpetersyreanlæg, hvori katalysatortrådnettet erstat-
 tes periodisk, hvor perioden kaldes katalysatortrådnet-
 cykluslængden "Tp", ved hvilken i det mindst ét genud-
 vindingstrådnet bestående af palladium eller en lege-
 10 ring indeholdende en væsentlig andel palladium anbrin-
 ges tæt op til og i strømmens retning efter katalysa-
 tortrådnettet, k e n d e t e g n e t ved, at maske-
 størrelsen og tråddiameteren for genudvindingstrådnet-
 tet vælges således, at den forudsagte genudvindings-
 15 trådnetcykluslængde "T" som beregnet efter formlen

$$T = \frac{W}{1,25 \eta b_m L_m}$$

ligger i området fra 0,9 Tp til 1,1 Tp, hvor "W" er
 20 vægten i gram pr. m² af genudvindingstrådnetpladen,
 "b_m" er vægten i gram af platin, der er mistet fra ka-
 talysatortrådnettet pr. ton omdannet nitrogen (i ammo-
 niak), "L_m" er vægten i ton af nitrogen (i ammoniak),
 der føres over hver m² af katalysatortrådnettet pr.
 25 dag, og "η" er genudvindingseffektiviteten for genud-
 vindingstrådnetpladen som beregnet efter formlen

$$\eta = 1 - \exp \left[- \frac{2C}{Sc^{2/3}} \cdot \frac{ad_w}{Re^m \xi^{1-m}} \right]$$

30 hvori "ξ" er den volumetriske hulrumsfraktion for tråd-
 nettet, "Sc" er Schmidt-tallet for diffusion af oxide-
 ret platin i effluenten fra katalysatortrådnettet, "Re"
 er Reynolds-tallet på basis af tråddiameteren og den
 gennemsnitlige hastighed af processtrømmen lige inden
 35 genudvindingstrådnettet, dvs.

$$Re = \frac{G d_w}{\mu} ,$$

hvor "G" er massehastigheden ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) af den gas-
 5 formige strøm, der føres til katalysatoren, og " μ " er
 den dynamiske viskositet ($\text{Pa}\cdot\text{s}$) af effluenten fra katalysatortrådnettet, "C" er den pågældende masseoverføringskorrelationskoefficient for trådnettet, "a" er det specifikke bulkoverfladeareal (cm^{-1}) af trådnettet, "m"
 10 er den pågældende masseoverføringskorrelationseksponent for trådnettet, og " d_w " er den geometriske middelværdi af begyndelses- og slutdiameteren (cm) af trådene i trådnettet.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e -
 15 t e g n e t ved, at genudvindingstrådnettets effektivitet (η) overstiger $1-\exp(-3,22/L_m^{0,7})$, hvori L_m er som defineret i krav 1.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e -
 t e g n e t ved, at der foreligger et flertal af gen-
 20 udvindingstrådnetplader, hvorhos maskestørrelse og tråddiameter af mindst én plade i pakken er således, at dens genudvindingstrådnetcykluslængde er fra 0,9 T_p til 1,1 T_p .

4. Fremgangsmåde ifølge krav 3, k e n d e -
 25 t e g n e t ved, at der foreligger et flertal af genudvindingstrådnetplader, hvorhos maskestørrelsen og tråddiameteren er således, at den gennemsnitlige genudvindingseffektivitet over katalysatorcyklusen for hvert af i det mindste de to lag vil overstige
 30 $1-\exp(-3,22/L_m^{0,7})$.

5. Fremgangsmåden ifølge krav 4, k e n d e -
 t e g n e t ved, at maskestørrelsen og tråddiameteren for i det mindst ét af de to genudvindingslag, der har en effektivitet, som overstiger $1-\exp(-3,22/L_m^{0,7})$, er
 35 således, at dets genudvindingstrådnetcykluslængde er fra 0,9 til 1,1 T_p .

6. Fremgangsmåde ifølge krav 5, k e n d e -
t e g n e t ved, at maskestørrelsen og tråddiameteren
for i det mindste to af genudvindingstrådnetpladerne er
således, at deres genudvindingstrådnetcykluslængder vil
5 ligge i området fra 0,9 T_p til 1,1 T_p .

7. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e -
t e g n e t ved, at der foreligger et flertal af gen-
udvindingstrådnetplader, hvorhos i det mindste to af
pladerne har en genudvindingstrådnetcykluslængde på fra
10 0,9 til 1,1 T_p , og i det mindste den ene af disse to
plader har en gennemsnitlig genudvindingseffektivitet
over katalysatorcyklusen T_p på over $1 - \exp(-3,22/L_m^{0,7})$.

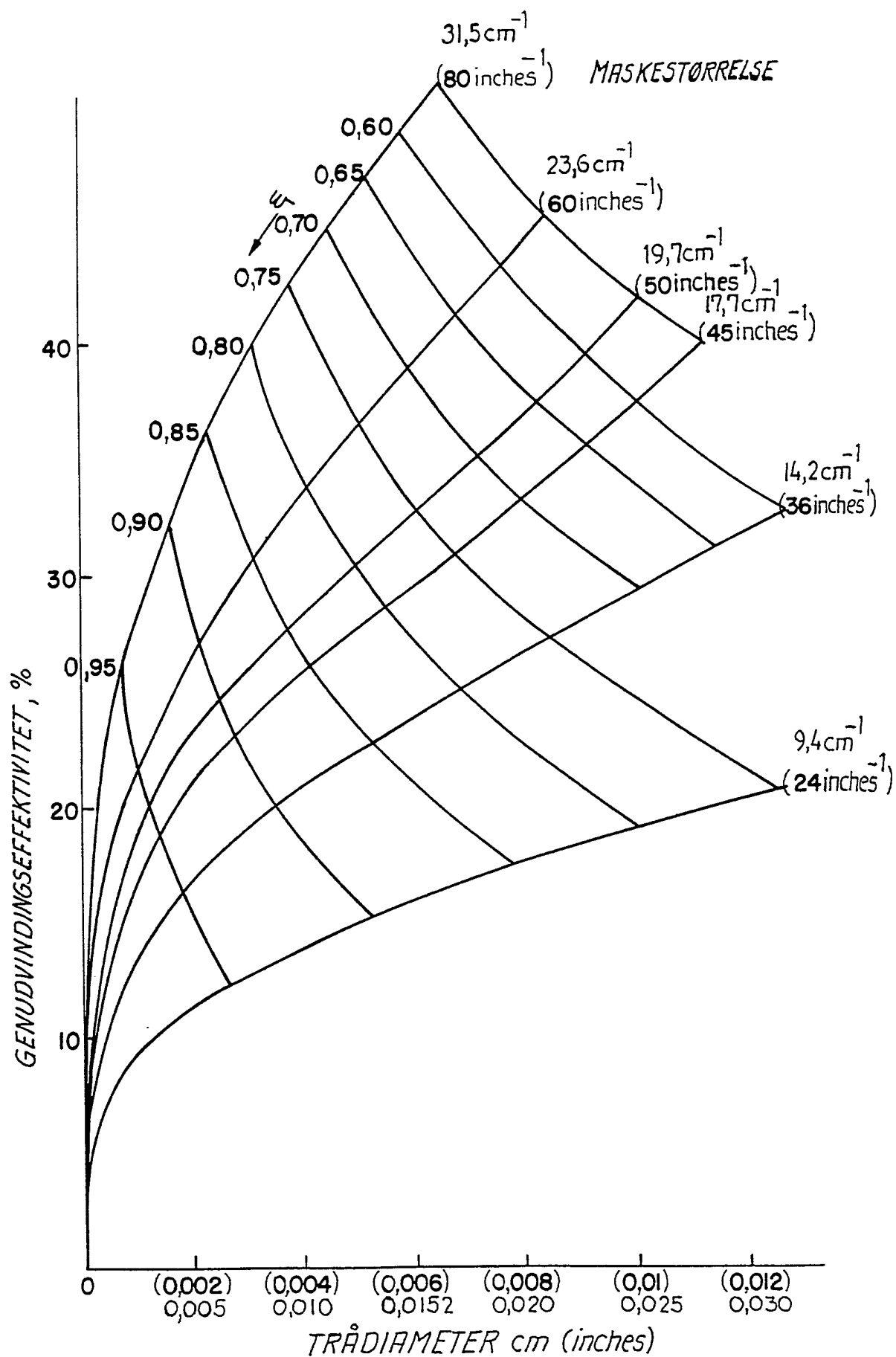


FIG. I

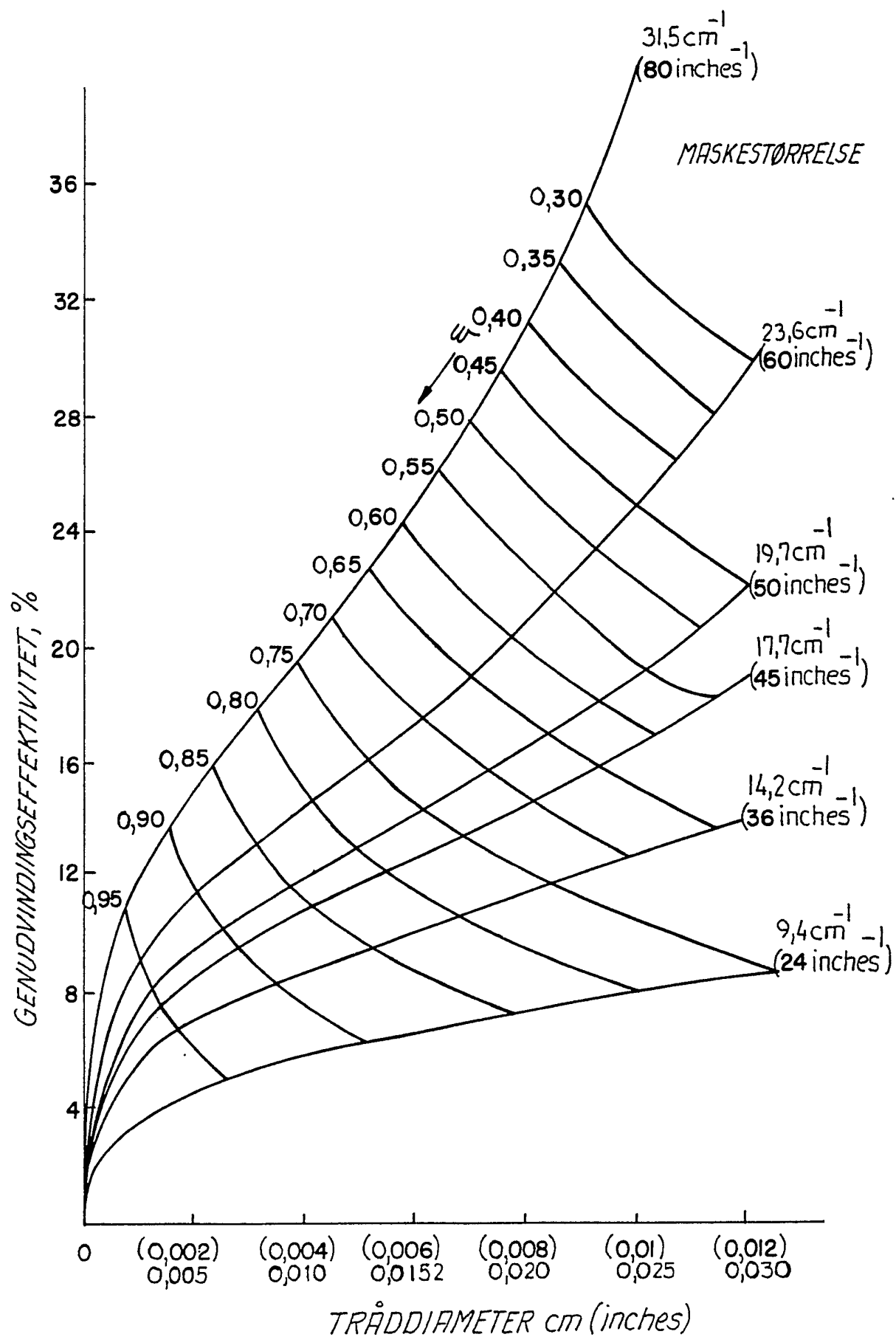


FIG. 2

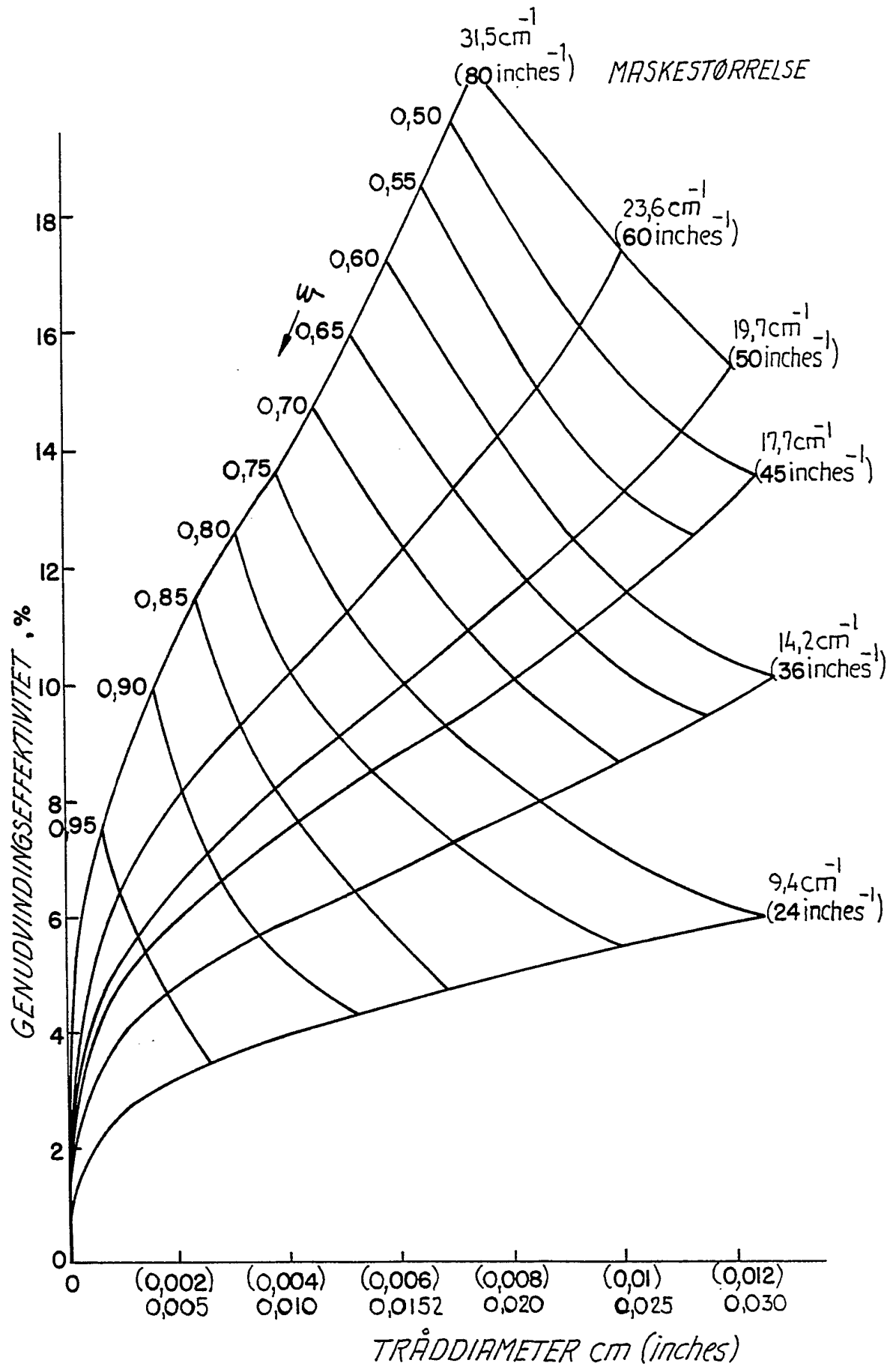
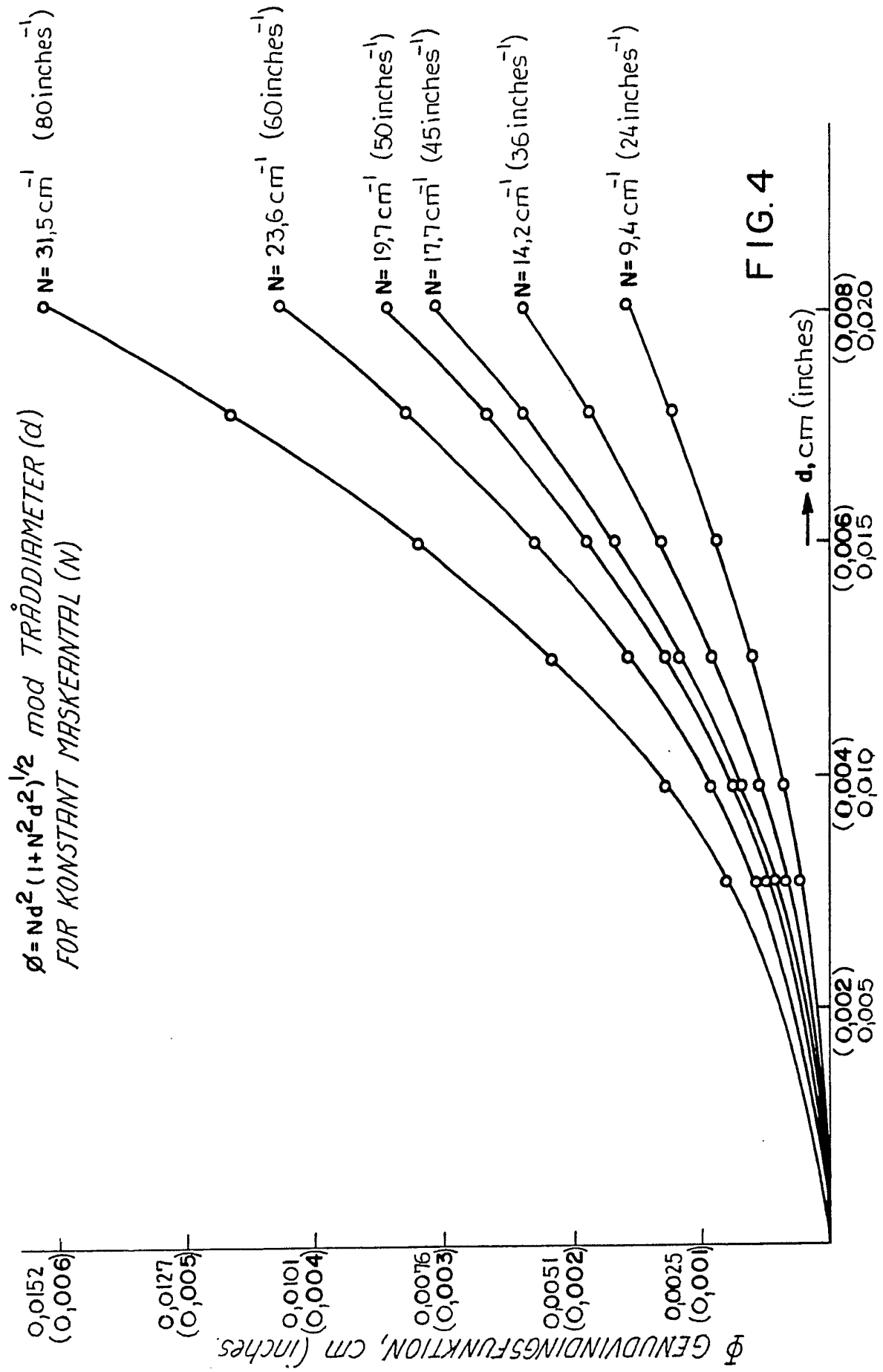


FIG. 3



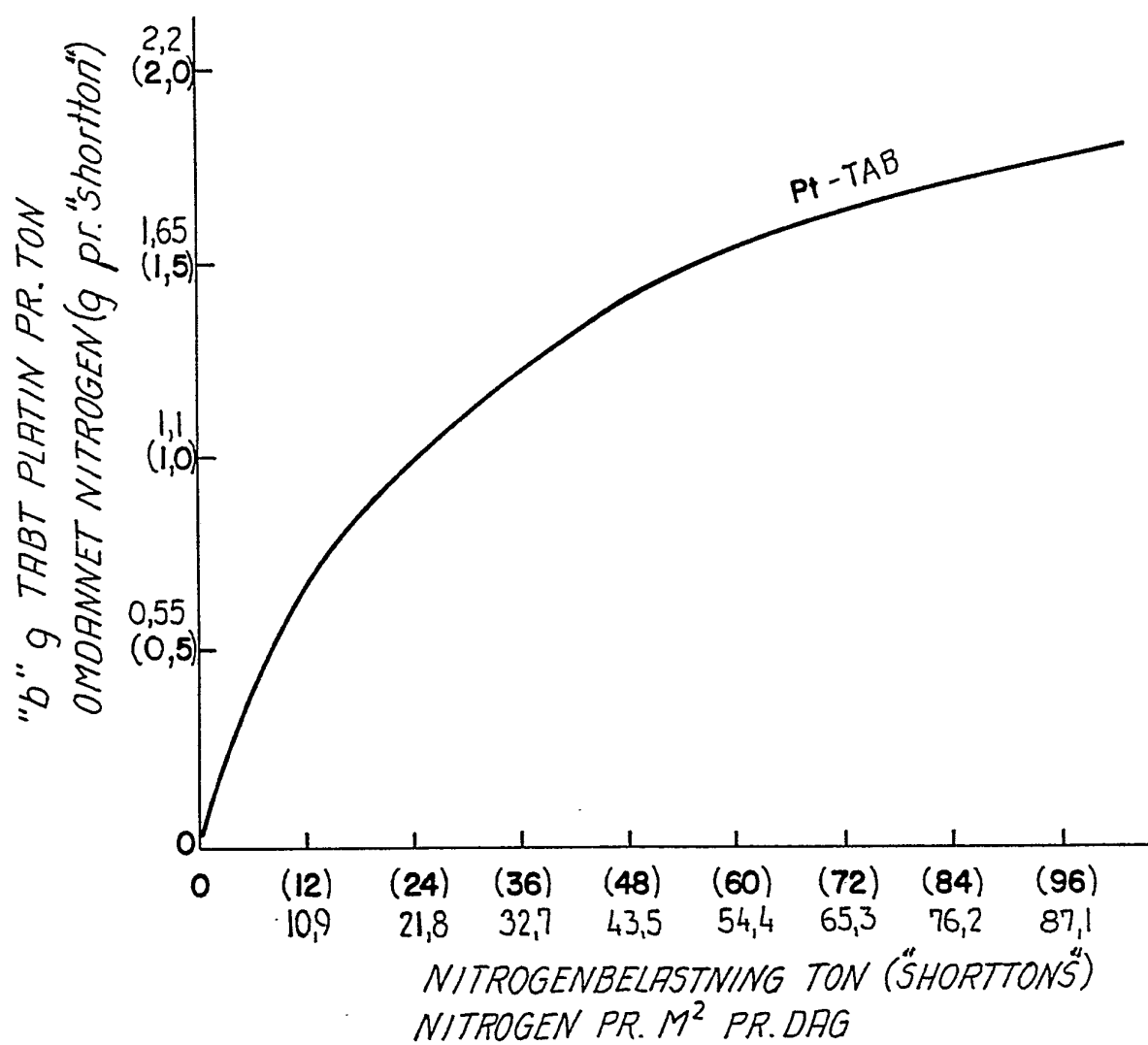
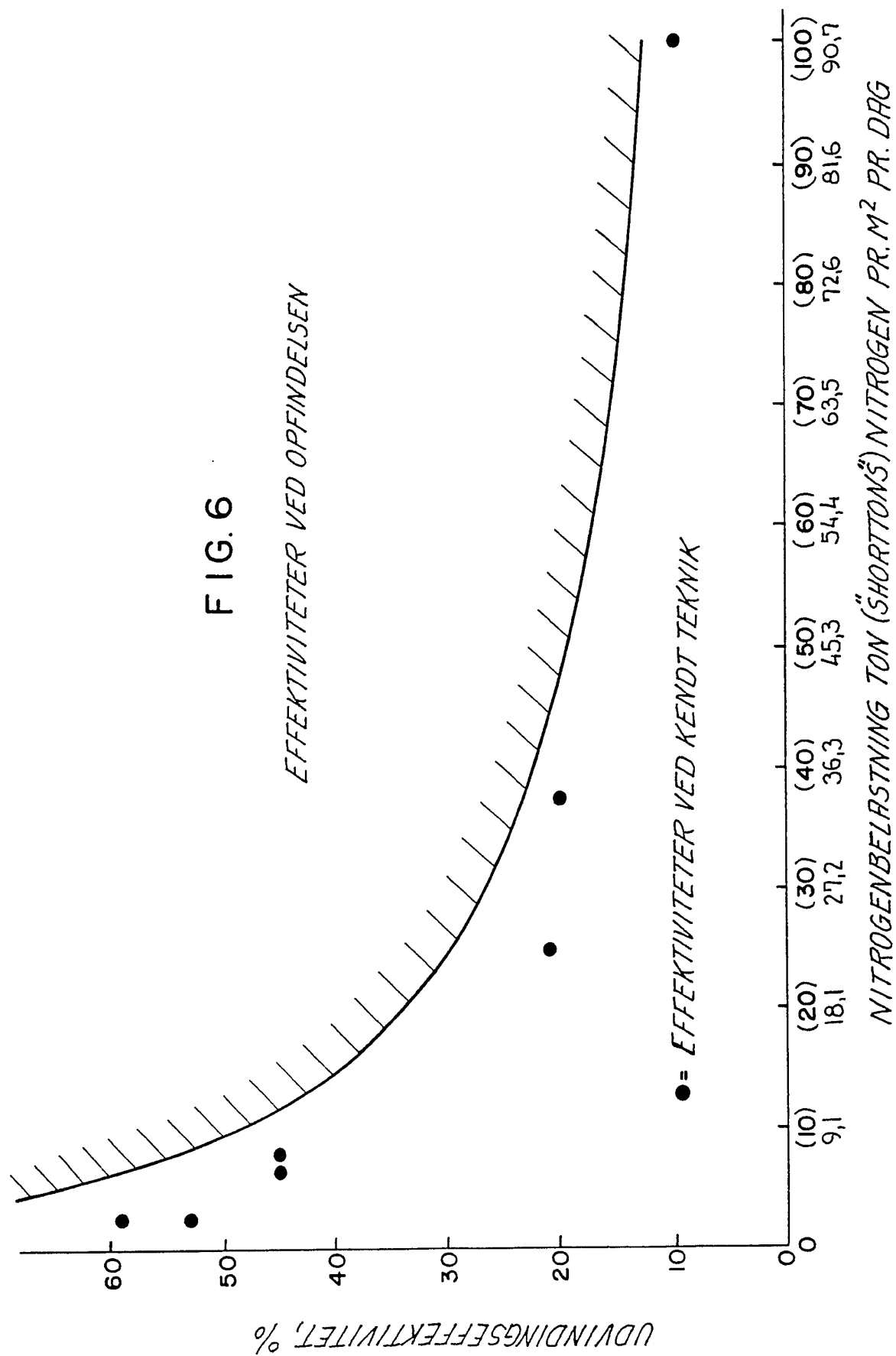
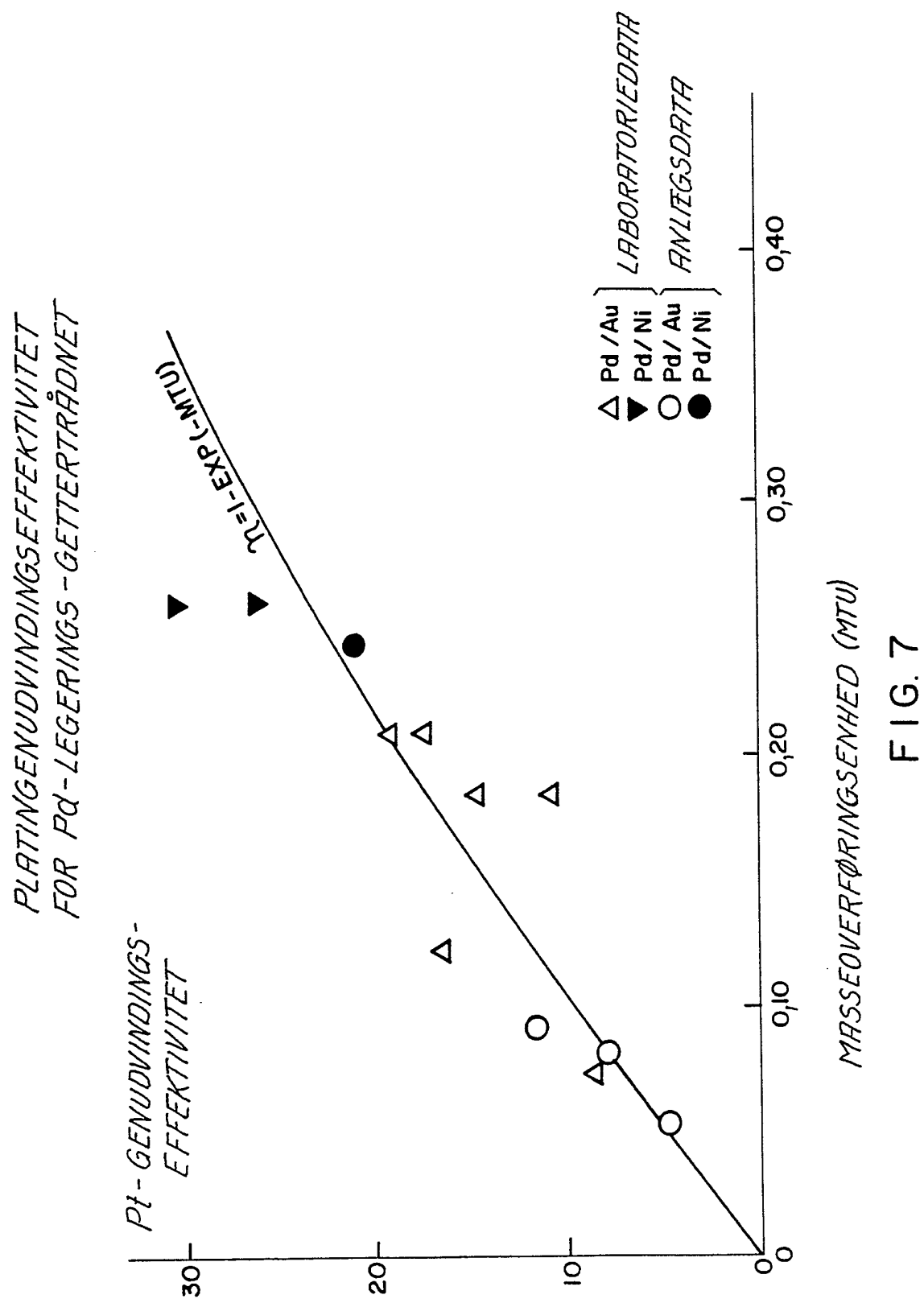


FIG. 5





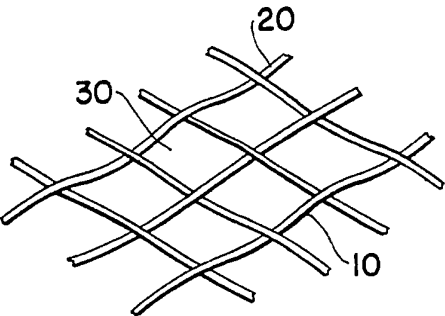


FIG. 8

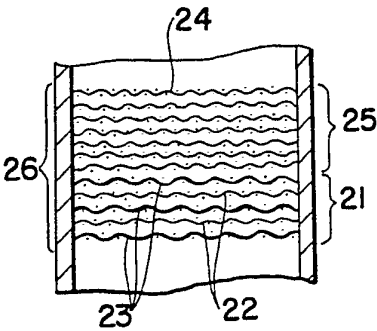


FIG. 9

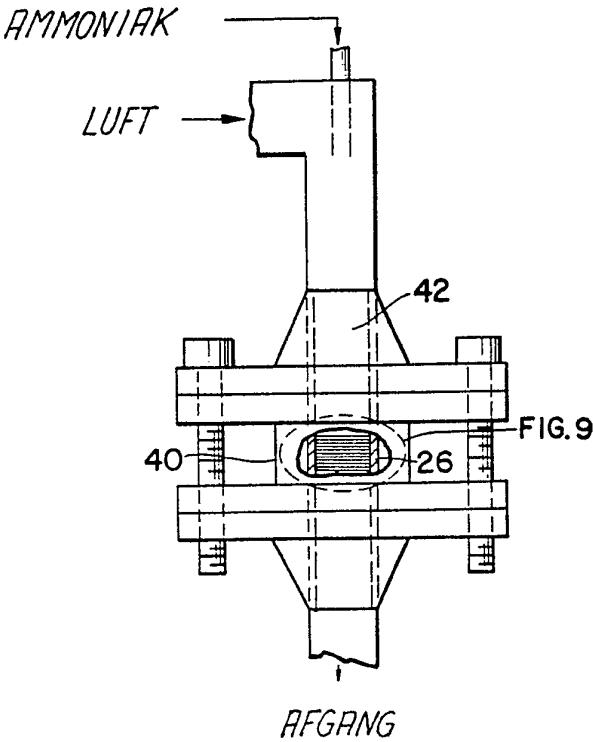


FIG. 10