



ОПИСАНИЕ КЪМ СВИДЕТЕЛСТВО
ЗА РЕГИСТРАЦИЯ
НА ПОЛЕЗЕН МОДЕЛ

(51) Int.Cl.

C 04 B 41/00 (2006.01)

C 04 B 41/87 (2006.01)

ПАТЕНТНО ВЕДОМСТВО

- (21) Заявителски № 4913
(22) Заявено на 23.04.2020
(24) Начало на действие
на регистрацията от: 23.04.2020

Приоритетни данни

- (31) (32) (33)

- (45) Отпечатване на 31.07.2020
(46) Публикувано в бюлетин № 7.2
на 31.07.2020
(56) Информационни източници:

- (62) Разделена заявка от заявка №
(66) Трансформирано от:
(67) Паралелна на:

- (73) Притежател(и):

ИРЕНА ГЕОРГИЕВА МАРКОВСКА-МИНОВА,
8005 БУРГАС, К-С "СЛАВЕЙКОВ", БЛ. 17,
ВХ. А, ЕТ. 1;
ЦВЕТАН ИВАНОВ ДИМИТРОВ, РАЗГРАД,
УЛ. "МЕЛНИК" 6;
ФИЛА СЛАВОВА ЙОВКОВА, 8000 БУРГАС,
К-С "БРАТЯ МИЛАДИНОВИ", БЛ. 1А, ВХ. 1,
ЕТ. 7, АП. 13;
ЦВЕТАЛИНА ХРИСТОВА ИБРЕВА, РАЗГРАД,
УЛ. "11-ТИ АВГУСТ" 10;
ХРАНИМИР ДИМОВ ХРИСТОВ, ШУМЕН,
УЛ. "ХАН КРУМ" 14, ЕТ. 3

- (72) Изобретател(и):

Ирена Георгиева Марковска-Минова
Цветан Иванов Димитров
Фила Славова Йовкова
Цветалина Христова Ибрева
Хранимир Димов Христов

- (74) Представител по индустриална
-
- собственост:

- (86) № и дата на РСТ заявка:

- (87) № и дата на РСТ публикация:

(54) СИН КЕРАМИЧЕН ПИГМЕНТ НА БАЗА ОТПАДНИ Co-Mo КАТАЛИЗАТОРИ

(57) Полезният модел се отнася до получаването на син на цвят керамичен пигмент на шпинелна основа, използвайки като суровина отпадъчен Co-Mo катализатор от нефтопреработвателната промишленост. Този пигмент ще се използва за оцветяването на глазури за плочки в керамичната промишленост. Получаването на керамичните пигменти е осъществено чрез твърдофазов синтез. Приготвена е проба със следния състав - 1,5 т. ч. Co-Mo катализатор + 1,0 т. ч. ZnO. Като минерализатор е добавена H_3BO_3 в количество 2%. Количествата от материалите по рецептата за 100 g шихта се претеглят на везни с точност до 0,1 g, след което се смесват и хомогенизират в топкова мелница на сухо. Контролът над смилането е осъществен чрез преминаване на шихтата през сито № 0,05 - 13900 отв./cm². Изпичането е проведено в лабораторна муфелна пещ със скорост на нагриване - 300-400°C/h при атмосфера въздух в покрит порцеланов тигел с изотермична задръжка при крайната температура от 4 h. Пигментът е изпечен при 1100°C. Синтезираният пигмент притежава фаза на шпинела - гаанит, която е синтезирана почти напълно при тази температура. Това показва, че е налице пълно превръщане на наличния $\gamma-Al_2O_3$ от отпадния катализатор в шпинел - $ZnAl_2O_4$.

1 претенция, 1 фигура

(54) СИН КЕРАМИЧЕН ПИГМЕНТ НА БАЗА ОТПАДНИ Со-Мо КАТАЛИЗАТОРИ**Област на техниката**

Полезният модел се отнася до получаването на син на цвят керамичен пигмент на шпинелна основа, използвайки като суровина отпадни катализатори от нефтопреработвателната промишленост. Този пигмент ще се използва за оцветяването на глазури за плочки в керамичната промишленост.

Предшестващо състояние на техниката

Керамичните пигменти са неорганични, оцветени финодисперсни прахове, които добавени към дадена среда й придават съответен цвят и променят някои нейни свойства. Освен оцветяваща способност, керамичните пигменти притежават устойчивост на атмосферни и химически въздействия, на високи температури, на разлагащото действие на силикатни стопилки и действието на светлината.

Тези цветни неорганични вещества са с висок коефициент на пречупване на светлината, неразтворими във вода, органични разтворители и свързващи материали, но имат способността да се диспергират в тях, като ги оцветяват с определен цвят.

Оцветяването на пигмента възниква благодарение на избирателното поглъщане от кристалната му решетка, на светлинни вълни с определена дължина на вълната. В резултат на това пигментите се оцветяват в цвят, който допълва погълнатия. В пигментите най-често носители на цвета са хромофорите. Това са атоми и атомни групировки, които имат способността да придават един или друг цвят на веществата в чийто състав се намират. При използване на определен пигмент появяването на желания цвят зависи и от характера на използвания носител - основа (маса, глазура, флюс), температурата (повечето пигменти са стабилни до определена температура) и характера на газовата среда при изпичането. Появяването на голямо количество разнообразни керамични пигменти е предизвикало необходимостта от тяхната рационална класификация.

По произход пигментите са природни и синтетични. Природните се получават при механична обработка на ярко оцветени руди, глинни и други природни суровини. Синтетичните пигменти се получават в резултат на сложни физикохимични процеси.

Въз основа на цвета пигментите се делят на две основни групи: ахроматични и хроматични. Към ахроматичните спадат - бели, сиви, черни, а към хроматичните - всички цветни пигменти.

В зависимост от вида на йона, който придава цвета (хромофора) пигментите биват: железни, ванадиеви, хромни, никелови, кобалтови, медни, празеодимови и др.

В зависимост от броя на участващите в състава им компоненти пигментите биват прости и сложни. Простите пигменти са оксиди или соли на някои метали, а сложните пигменти се получават чрез реакции между няколко оксида или соли под въздействието на високи температури.

В зависимост от температурната устойчивост пигментите се делят на подглазурни и надглазурни. Когато се използват подглазурни пигменти изделията се декорират преди да се глазират, след което се нанася прозрачната глазура и се провежда изпичането. В този случай палитрата на цветове е ограничена, поради високата температура на изпичане и тези пигменти се използват главно при фаянса. Надглазурните пигменти се нанасят върху глазурата и затова е необходимо допълнително изпичане при температура в интервала 560-850°C. Сравнително ниската температура позволява използването на по-богата палитра от цветове. Но тези пигменти не са защитени от глазурата и са сравнително нетрайни спрямо механични и химични въздействия.

Механизмът на образуване на керамичните пигменти и тяхната разнообразна цветова гама се дължат на вграждането на йони на преходните и редкоземни елементи в кристалната решетка на различни съединения, които се явяват акцептори, тоест приемат цветния йон. Образуването на нови кристални структури се осъществява най-често чрез твърдофазни реакции, протичащи при високи температури.

Катализаторите се използват в процесите на нефтопреработката като каталитичен крекинг, каталитичен реформинг, хидроочистване (хидрообезсерване), както и при производството на нефтохимикали, свързани с процесите на dealкилиране и др. По принцип всяко нефтопреработвателно предприятие използва в производствата си над 40 различни вида катализатори.

Първият промишлен катализатор за реформинг е алумомолибденовият - $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Следващото

поколение катализатори, които се използват в момента са монометалните алумоплатинови катализатори (Pt/Al_2O_3) със съдържание на платина 0.3 - 0.6%. Ниското съдържание на платина в състава на катализаторите се обуславя не само от високата ѝ цена, но и от обстоятелството, че нейната селективност зависи от размерите на кристалите и степента ѝ на дисперсност върху повърхността на порестия носител. Като носител се използва $\gamma-Al_2O_3$ или $\alpha-Al_2O_3$, промотиран с халогени (флуор или хлор).

В зависимост от температурата на налягането, накалиеният алуминиев оксид съдържа определено количество вода под формата на хидроксилни групи или хомосорбирани молекули. Работната температура е между 350 и 550°C.

При процесите на хидрообезсерване на дизелови и бензинови фракции най-широко използваните катализатори са алумокобалтмолибденовите (АКМ) и алумоникелмолибденовите (АНМ). Получават се чрез нанасяне на кобалтов, никелов и молибденов оксид върху активиран алуминиев оксид. При хидроочистването на сернисти нефтопродукти оксидите на кобалта, никела и молибдена преминават в съответни сулфиди. Те също играят ролята на хидриращи компоненти. За да се увеличи механичната якост, към алумоникелмолибденовият катализатор се добавя 5-7% SiO_2 . Работната температура на тези процеси е над 300°C. Тук следва да се отбележи, че с нарастването на изискванията към съдържанието на сяра в дизеловите и бензиновите фракции, наложени със стандартите EVRO IV и EVRO V, работната температура на тези катализатори се увеличава.

За каталитично деалкилиране на алкени при производството на бензол и толуол се използват хетерогенни катализатори MoO_3 , CoO , NiO или Cr_2O_3 , нанесени на Al_2O_3 и процесите се провеждат при температури 580-640°C, налягане 3.5-6 МПа в присъствието на водород.

Катализаторите работят до тяхното изтощаване, като периодично се регенерират за изгаряне на натрупания кокс, който намаля селективността, като се наслажда върху активните центрове и ги запущва (обратимо отравяне). Когато селективността спадне или катализатора е отровен необратимо, той се заменя с нов, а неактивният се депонира.

Отпадните катализатори се депонират или се използват за извличане на тежките и цветни метали с цел повторното им влагане в нови катализатори. Последният процес е бавен и скъп, понеже се изисква използване на голямо количество енергия. При извличането на икономически изгодните елементи, остава голямо количество отпадък - носител и остатък от тежките и цветни метали. Този остатък се депонира.

Количеството и изобилието на тези отпадъци непрекъснато се увеличава, с което нараства и опасността от вторично замърсяване на природата. През последните години се работи активно в търсенето на начини за оползотворяването на отпадните катализатори от нефтепреработвателните предприятия.

Използването на отпадните катализатори, като суровина при производството на керамични пигменти е научно доказана алтернатива поради намаляване на количествата на природните минерални суровини и все по-нарастващото използване на отпадъците в промишлените производства, заместващи традиционните суровини.

Целта на настоящия полезен модел е да се създаде син керамичен пигмент на шпинелна основа, използвайки като суровина отпадни катализатори от нефтепреработвателната промишленост. Този пигмент ще се използва за оцветяването на глазури в керамичната промишленост.

Техническа същност на полезния модел

Предлаганата разработка ще даде възможност да се решат значителни екологични проблеми като се оползотворява отпадъчен Со-Мо катализатор в керамични пигменти. Каталитичните процеси протичат в реактори с изместване, като катализаторите се наслаждат на слой по определен размер. Най-горният слой е защитен за катализатора (гард слой). Той има специфична форма и също е алумосиликатен материал (обикновено $\gamma-Al_2O_3$), обработен до форма, която да разпределя равномерно суровината върху катализаторния слой. За една нефтена рафинерия, преработваща 7 000 000 t за година нефт, се използва между 30 и 50 t/год. катализатор и между 3 и 7 t/год. гард слой. Представените данни показват актуалността на научната проблематика, предвид огромните количества отпаден катализатор, който създава екологични проблеми.

Съставът на отпадъчния катализатор е представен в таблица 1.

Таблица 1. Състав на отпадъчен Со-Мо катализатор от процеса на каталитичен крекинг (мас. %)

оксид	Състав на Со-Мо катализатор
γ -Al ₂ O ₃	70.1
α -Al ₂ O ₃	4.8
Fe ₂ O ₃	4.4
NiO	0.3
CoO	14.6
MoO	5.8

Получаването на керамичните пигменти, чрез оползотворяване на отпадъчен Со-Мо катализатор е осъществено чрез твърдофазов синтез. Приготвена е проба със следния състав - 1,5 т. ч. Со-Мо катализатор + 1,0 т. ч. ZnO. Като минерализатор е добавена H₃BO₃ в количество 2% - изчислено над 100%. Преизчисленият състав на шихтата е представен в таблица 2.

Таблица 2. Състави на синтезирания пигмент, преизчислен спрямо състава на отпадния Со-Мо катализатор

Оксид	Състав на пигмента, %
Al ₂ O ₃	45,0
ZnO	40,0
CoO	8,74
MoO	3,44
Fe ₂ O ₃	2,62
NiO	0,20
Общо:	100%

Количествата от материалите по рецептата за 100 g шихта се претеглят на везни с точност до 0,1 g, след което се смесват и хомогенизират в топкова мелница на сухо. Контролът над смилането е осъществен чрез преминаване на шихтата през сито № 0,05 - 13900 отв./cm².


Изпичането е проведено в лабораторна муфелна пещ със скорост на нагряване 300-400°C/h при атмосфера въздух в покрит порцеланов тигел с изотермична задръжка при крайната температура от 4 h. Пигментът е изпечен при 1100°C.

На фигура 1 е представена дифрактограма на синтезирания керамичен пигмент с използването на Со-Мо катализатор, изпечен при 1100°C.

От представената рентгенограма се вижда, че при синтезирания пигмент основната фаза на шпинел - гаанит е синтезирана почти напълно при тази температура. Наблюдават се няколко незначителни пика на цинковия оксид. Това показва, че е налице пълно превръщане на наличния γ -Al₂O₃ от отпадния катализатор в шпинел - ZnAl₂O₄.

На получения пигмент са измерени цветовите координати, които са представени в таблица 3. Цветът на пигментите е определен с тинтометър на фирмата Lovibont Tintometer RT 100 Colour по спектрален начин.

Таблица 3. Цветови характеристики на синтезирания пигмент

T,°C	Colour	L*	a *	b *	R	G	B
1100°C		62,1	-10,7	-25,0	91	158	193

От представените данни се вижда, че цветът на пигмента е син, като количеството на синия цвят е $b^* = -25,0$.

Пояснение на приложената фигура

Фигура 1. Дифрактограма на синтезирания пигментен състав с участието на Co-Mo катализатор, изпечен при 1100°C: ● - гаанит ($ZnAl_2O_4$); ◇ - ZnO.

Примерно изпълнение на полезния модел

Пример. Син керамичен пигмент от отпадни катализатори, със следния качествен и количествен състав в тегл. %: Al_2O_3 - 45%, ZnO - 40%, CoO - 8,74%, MoO - 3,44%, Fe_2O_3 - 2,62%, NiO - 0,20%, получен по следната технология: 1,5 т. ч. отпадъчен Co-Mo катализатор от процеса на каталитичен крекинг се смесва с 1,0 т. ч. ZnO. Добавя се 0,05 т. ч. минерализатор H_3BO_3 . Така получената шихта се хомогенизира на сухо в планетарна топкова мелница, след което се изпича при 1100°C, с изотермична задръжка от 4 h при максималната температура на изпичане.

Приложение /използване/ на полезния модел

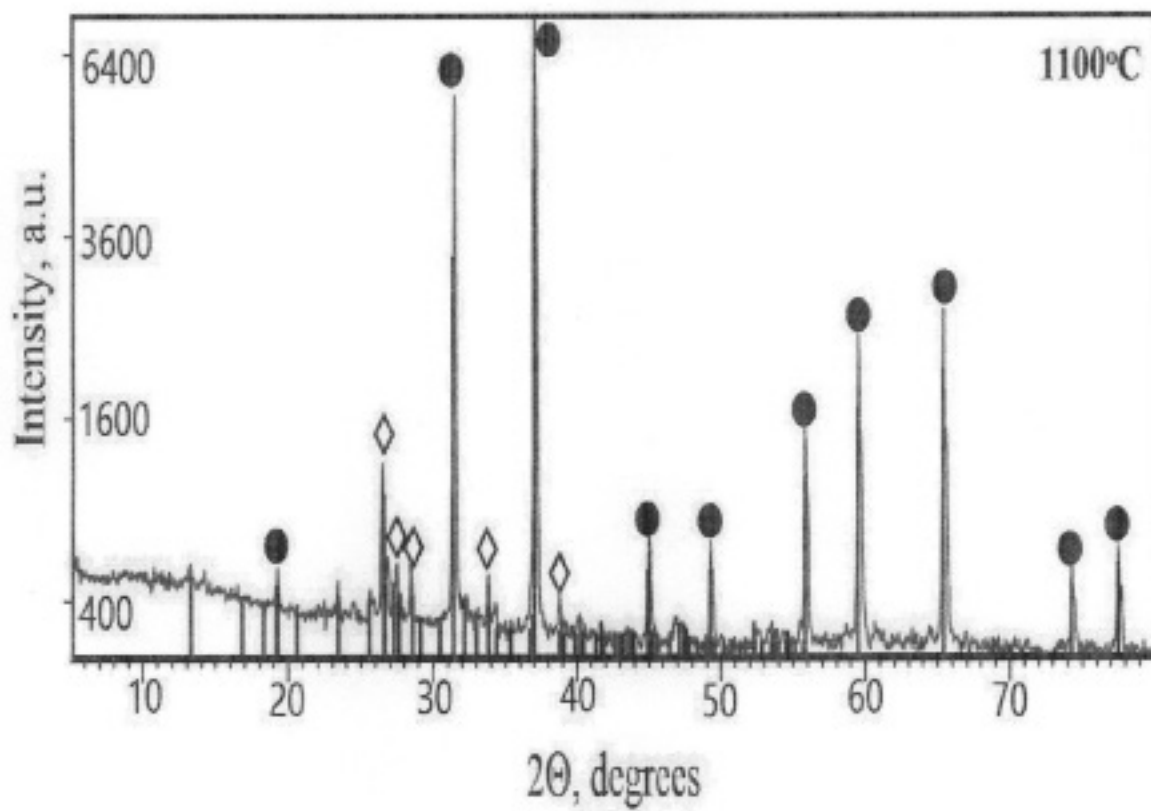
Полученият по описаната технология син на цвят керамичен пигмент може да се използва в керамичната промишленост при производството на керамични плочки за оцветяване на глазурите за глазиране на стенните и подови плочки.

Благодарност: Този полезен модел е в резултат на работата по проект КП-06-Н27/14 - 2018 г., осъществена благодарение на финансовата подкрепа на фонд „Научни изследвания” към Министерството на образованието и науката.

Претенции

1. Син керамичен пигмент на база отпадни Co-Mo катализатори, характеризиращ се с това, че включва следните компоненти в тегл. %: Al_2O_3 - 45%, ZnO - 40%, CoO - 8,74%, MoO - 3,44%, Fe_2O_3 - 2,62%, NiO - 0,20%.

Приложение: 1 фигура



фигура 1