

УДК 661.56.566.4

ОКИСЛЕНИЕ АММИАКА НА ТКАНЫХ И ВЯЗАНЫХ ПЛАТИНОИДНЫХ СЕТКАХ

© 2011 г. **В.И. Ванчури**¹,
Е.В. Головня², **А.В. Яценко**²

¹ Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева, Москва

² ОАО «ГИАП», Москва

Введение

Модернизация стадии каталитического окисления аммиака с использованием вязаных платиноидных сеток делает актуальным проведение соответствующих исследований. Они позволят определить эффективность использования единицы массы или поверхности вязаных сеток в сопоставлении с ткаными и выявить возможные изменения макрокинетики процесса. Таких данных в литературе нет, и в настоящей работе авторы постарались восполнить пробел хотя бы частично.

Представлены опытно-промышленные испытания каталитических систем, экипированных (7–12) ткаными или (5–14) вязаными платиноидными сетками, проанализировано их поведение в реакции окисления аммиака.

Показано, что вклад единицы поверхности неплотно вязаных (крупноячеистых) и вязаных плотно (мелкоячеистых) сеток обусловлен влиянием на каталитический процесс явлений переноса и реакции гомогенного восстановления оксида азота аммиаком, протекающей непосредственно в свободном объеме слоя платиноидного катализатора.

По результатам испытания вязаных сеток обоих видов предпочтительнее использовать мелкоячеистые, имеющие более низкий свободный объем ($\approx$ на 14 %) и более высокую массу на единицу площади поверхности сетки ($\approx$ в 2,5 раза). При использовании неплотно вязаных сеток большего эффекта

можно достичь, снизив количество сеток и одновременно размещая под слоем сотовую регулярную структуру — блочный катализатор или насадку [1].

Для окисления аммиака в производстве неконцентрированной азотной кислоты применяют платиноидный катализатор в виде тканых и вязаных сеток. Тканые сетки (на 1 см² 1024 отверстия в виде ячеек) изготавливают из платиноидной проволоки диаметром 0,092 мм, а вязаные сетки — из платиноидной проволоки диаметром 0,076 мм.

Впервые платиноидные сетки из проволоки диаметром 0,076 мм были использованы за рубежом после изобретения эффективного уловителя драг-металлов в виде сеток на основе палладиевого сплава. Размещаемый под слоем катализаторных сеток [2, 3], уловитель значительно компенсировал более высокие потери платиноидов сетками из проволоки диаметром 0,076 мм по сравнению с сетками из проволоки диаметром 0,092 мм.

В России из-за отсутствия эффективных уловителей из дешевых материалов также начали использовать уловители в виде сеток из сплава на основе Pd.

Промышленные испытания [4] подтвердили, что проведение процесса окисления аммиака на тонкопроволочных платиноидных сетках с отечественным уловителем из благородных металлов экономически целесообразно. Однако остаются вопросы, касающиеся эффективности использования единицы массы или наружной поверхности тканых и вязаных сеток в реакции окисления аммиака, а также наиболее выгодной текстуры вязаных сеток. В литературе нет подробных данных о возможном изменении макрокинетики процесса при переходе на тонкопроволочные сетки. Возможно, что реакция гомогенного восстановления оксида азота аммиаком вследствие изменения платиноидных сеток может приобрести большее значение. В работе [5] предложена матема-

Ванчури В.И. — д-р техн. наук, проф. кафедры Общей химической технологии Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева. Тел.: (499) 978-90-63. E-mail: vanchourin@mail.ru

Головня Е.В. — канд. техн. наук, вед. науч. сотрудник ОАО «Научно-исследовательский и проектный институт азотной промышленности и продуктов органического синтеза». Тел.: (495) 916-65-01. E-mail: egor.golovnya@rambler.ru

Яценко А.В. — вед. специалист того же института. Тел.: (495) 916-65-01. E-mail: info@giap-m.com

тическая модель окисления аммиака на тканых и вязаных платиноидных сетках, показывающая увеличение коэффициента массоотдачи за счет меньшего диаметра проволоки и ее более высокой удельной наружной поверхности. Расчетные значения остаточной концентрации аммиака после слоя платиноидного катализатора оказались превышенными по сравнению с экспериментальными. Предполагалось, что причиной данного явления стало протекание реакции гомогенного восстановления непрореагировавшего аммиака с оксидом азота сразу после пакета платиноидных сеток. Предположение это не подтвердилось.

В настоящей работе приведены результаты исследования каталитических систем, экипированных ткаными или вязаными платиноидными сетками, и проанализировано их поведение при окислении аммиака.

Были испытаны отечественные промышленные платиноидные сетки, произведенные на Екатеринбургском заводе по обработке цветных металлов (ОАО «ЕЗОЦМ»): тканые Pt₀₉₂ с диаметром проволоки 0,092 мм и вязаная Pt₀₇₆ с диаметром проволоки 0,076 мм, имеющие значительный свободный объем.

Сетки изготовлены из сплава марки ПдРдРу 15-3,5-0,5 (так называемого сплава № 5), содержат 81 % Pt, 15 % Pd, 3,5 % Rh и 0,5 % Ru (СТО 00195200-013–07 и СТО 00195200-014–07).

Испытанию подверглись также плотно вязаные сетки зарубежного производства (фирма «Umicore», Германия), которые отличаются от отечественных вязаных сеток Pt₀₇₆ большей массой и величиной наружной поверхности на сечение аппарата.

Эксперименты проводились на опытно-промышленном стенде, смонтированном на предприятии

АО «Акрон», Новгород. Основным аппаратом стенда является реактор, функционирующий в режиме промышленного реактора УКЛ-7.

Нагрузка на реактор по очищенной на фильтрах азотоводородной смеси (АВС) составляет около 500 нм³/ч (60000 нм³/ч в пересчете на УКЛ-7) при

Платиноидные тканые и вязаные сетки для окисления аммиака

Показатель	Тип промышленной катализаторной сетки		
	Тканая Pt ₀₉₂ (Россия)	Неплотно вязаная Pt ₀₇₆ (Россия)	Альтернативные сетки плотной вязки Pt ₀₇₆ (Германия)
Диаметр проволоки, 10 ⁻³ м	0,092	0,076	0,076
Число переплетений на 1·10 ⁻³ м ²	1024	–	–
Свободное сечение, доля	0,50	0,57	0,41
Масса сетки, кг/м ² сетки	0,842	0,600	1,497
Площадь наружной поверхности проволоки, S:			
м ² пров./м ² сетки	1,85	1,53	3,50
м ² пров./кг сетки	2,21	2,69	2,65
Свободный объем, %	54,8	75,5	65,0
Толщина сетки, 10 ⁻³ м	0,18	0,36	0,53
Параметры сеток в опытном реакторе			
Активная масса платиноидов, 10 ⁻³ кг	12с-178,9	14с-148,7	5с-115,9
	10с-149,1	12с-127,4	6с-178,9
	9с-134,2	10с-106,2	
	8с-119,3	9с-95,6	
	7с-104,4		
Активная масса платиноидов на одну сетку (удельная масса), 10 ⁻³ кг	14,91	10,62	26,8*
Площадь наружной поверхности одной сетки S, м ² (на сечение опытного реактора = 0,0177 м ²)	0,033	0,029*	0,04*
Площадь наружной поверхности кат. пакета, м ² (на сечение опытного реактора = 0,0177 м ²)	12с-0,39	14с-0,38	
	10с-0,33	12с-0,33	5с-0,31
	9с-0,29	10с-0,27	6с-0,47
	8с-0,26	9с-0,24	
	7с-0,23	8с-0,22	
Свободный объем, 10 ⁻⁶ м ³	12с-21	14с-67	5с-38
	10с-18	12с-57	6с-46
	8с-14	10с-48	
	7с-12	9с-43	
* Средние значения.			

концентрации аммиака в смеси 10,3—10,7 об.%, при этом температуру конверсии поддерживают на уровне 1153—1163 К.

Испытания в каждом опыте продолжались до 5 суток. Содержание аммиака и оксида азота в газовой смеси и степень конверсии аммиака определяли согласно методике [6].

Характеристики испытанных платиноидных сеток приведены в таблице. Значения активной массы платиноидов, наружной поверхности сеток и свободного объема в кубических метрах отнесены к площади рабочего сечения опытного реактора, которая при диаметре 0,150 м составляет 0,0177 м².

Были исследованы каталитические системы: слой из (7—12) тканых сеток Pt₀₉₂, (9—14) крупноячеистых Pt₀₇₆, а также (5 и 6) сеток плотной вязки Pt₀₇₆.

Чтобы оценить эффективность использования платиноидов в реакции окисления аммиака и выяснить причины отклонения расчетных и экспериментальных данных, исследовалось влияние массы, наружной поверхности, свободного объема платиноидных сеток на выход оксида азота.

Установлена также зависимость остаточного содержания аммиака в нитрозном газе после слоев из тканых и вязаных платиноидных сеток от количества сеток.

Влияние массы платиноидов на выход оксида азота для тканых и вязаных сеток

На рис. 1 представлены зависимости $\alpha(G)$ выхода оксида азота от массы платиноидов, входящих в состав тканых и вязаных сеток. Можно констатировать следующий факт: чтобы получить одинаковый выход NO, крупноячеистые сетки должны иметь несколько большую массу платиноидов, чем тканые. Так, на 14 вязаных сетках Pt₀₇₆ общей массой 148,7 г выход оксида азота достигает 93,8 %. Такое же значение выхода NO достижимо на тканых сетках Pt₀₉₂ с массой 142 г.

С уменьшением числа или массы сеток Pt₀₉₂ и Pt₀₇₆ до 120 г кривые 1 и 2 сближаются (точка пересечения соответствует выходу NO $\approx 91,5\%$). При дальнейшем уменьшении массы сеток и переходе в область невысоких выходов NO ($\alpha \leq 91,5\%$) показатели эффективности неплотно вязаных Pt₀₇₆ и тканых Pt₀₉₂ сеток выравниваются. Аналогичную закономерность демонстрирует зависимость $\alpha(G)$ для плотно вязаных сеток Pt₀₇₆. Точка пересечения с кривой для тканых сеток Pt₀₉₂ соответствует примерно массе 160 г и выходу оксида азота 94,5 %. Ни-

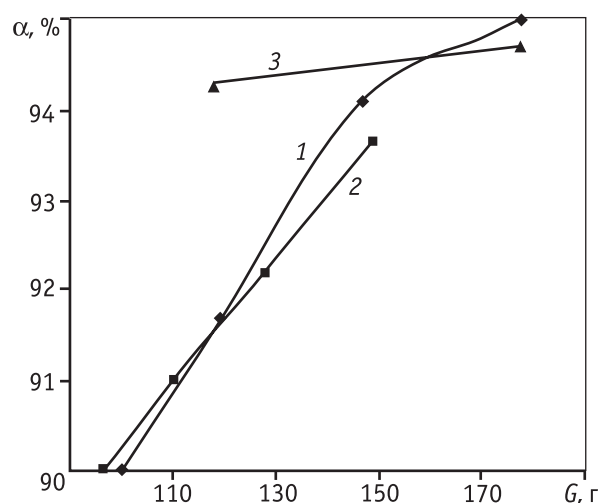


Рис. 1. Изменение выхода NO α в зависимости от массы сеток

1 – тканые сетки Pt₀₉₂; 2 – неплотно вязаные сетки Pt₀₇₆; 3 – плотно вязаные сетки Pt₀₇₆

же точки пересечения выход оксида азота на плотно вязаных сетках Pt₀₇₆ значительно превосходит таковой на тканых Pt₀₉₂. Таким образом, из сравнения тканых Pt₀₉₂ и вязаных Pt₀₇₆ сеток можно сделать следующий вывод. Применение неплотно вязаных сеток Pt₀₇₆ менее эффективно, чем тканых сеток Pt₀₉₂, в области значений $\alpha \geq 91,5\%$. Плотно вязаные сетки Pt₀₇₆ целесообразно использовать в области значений $\alpha \leq 94,5\%$. Максимальные выходы оксида азота $\approx 95\%$ достигаются на тканых сетках Pt₀₉₂.

Влияние площади наружной поверхности тканых и вязаных сеток на выход оксида азота

При окислении аммиака [7] во внешнедиффузионной области величина наружной поверхности платиноидного катализатора должна играть решающую роль. Тканые сетки с площадью поверхности 0,26 м² и неплотно вязаные с площадью 0,32 м² имеют массу 120 г. Массу 160 г имеют тканые сетки Pt₀₉₂ с площадью поверхности 0,35 м² или плотно вязаные сетки Pt₀₇₆ с площадью 0,42 м². Влияние наружной площади платиноидного катализатора на выход оксида азота представлено на рис. 2. Для всех типов сеток характерно явление: с увеличением поверхности выход NO увеличивается, и наиболее свойственно это тканым сеткам Pt₀₉₂. Для вязаных сеток обоих типов влияние поверхности менее значительно, особенно для плотно вязаных. При значениях

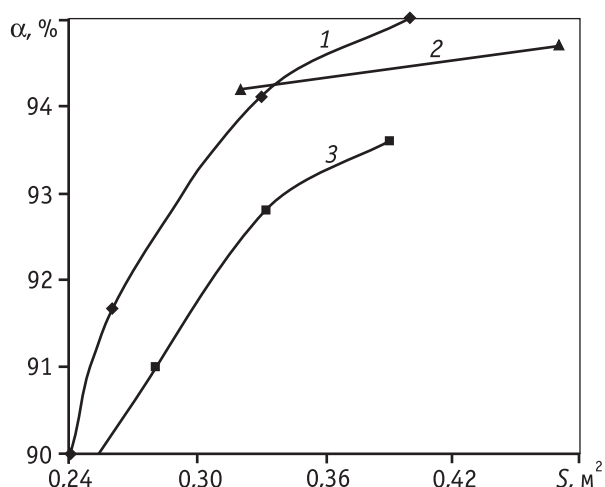


Рис. 2. Изменение выхода NO α в зависимости от величины наружной поверхности сеток

1 – тканые сетки Pt_{092} ; 2 – неплотно вязанные сетки Pt_{076} ; 3 – плотно вязанные сетки Pt_{076}

$\alpha \geq 90 \%$, несмотря на возрастание коэффициента массоотдачи, связанное с уменьшением диаметра проволоки, эффективность использования единицы поверхности тканых сеток выше, чем у неплотно вязанных.

При одинаковой площади наружной поверхности ($0,31\text{--}0,33$) м^2 пять плотно вязанных сеток Pt_{076} более селективны, чем десять тканых сеток Pt_{092} . Однако эффективность единицы поверхности катализатора в слое из шести плотно вязанных сеток Pt_{076} в направлении окисления аммиака до оксида азота оказывается ниже, чем на 12 тканых сетках Pt_{092} . Так, при площади наружной поверхности $0,47$ м^2 шести плотно вязанных сеток выход оксида азота ни в одном опыте не превышал $94,7 \%$, что на $0,3 \%$ меньше выхода NO для 12 тканых сеток, площадь которых на 17% меньше (см. таблицу). Еще более значительно выход оксида азота снижается на неплотно вязанных сетках. Так, 12 таких сеток дают выход NO на $1,3 \%$ ниже, чем 10 тканых. При этом оба платиноидных слоя имеют одинаковую площадь поверхности $0,33$ м^2 . С увеличением числа сеток в слое и повышением выхода NO эффективность единицы поверхности неплотно вязанных сеток сравнительно с ткаными снижается. Чтобы получить больший выход NO , следует использовать тканые сетки, поскольку даже при значительном увеличении наружной поверхности плотно вязанных сеток не удастся добиться результатов, равнозначных относительно тканых сеток. В целом, полученные зависимости

подтверждают сделанный ранее при анализе кривых $\alpha(G)$ вывод о том, что при окислении аммиака в слое платиноидных сеток различной текстуры выход оксида азота может и снизиться, и увеличиться. Вероятно, что неэквивалентность их каталитического действия обусловлена макрокинетическими отличиями процесса, усиливающими побочные реакции.

При измерении концентрации аммиака после тканых и вязанных платиноидных сеток в зависимости от их числа отмечено постоянное снижение его концентрации за слоем сеток практически до одного уровня $0,007\text{--}0,01$ об. % (рис. 3).

Если сравнить по этому показателю слои из тканых и вязанных сеток с одинаковой величиной наружной поверхности, то из рис. 3 видно, что при числе сеток в слое меньше 12 (значения выхода NO : $91\text{--}94 \%$) остаточное содержание аммиака в газе после тканых сеток выше, чем после неплотно вязанных сеток. Так, для тканых сеток с площадью наружной поверхности $0,26$ м^2 остаточная концентрация аммиака составляет $0,12$ об. %. Для слоя из 10 неплотно вязанных сеток она в 2 раза меньше при практически той же площади $S = 0,27$ м^2 . Также примерно в 2 раза выше оказывается остаточная концентрация аммиака на 10 тканых сетках по сравнению с 12 крупноячеистыми вязанными сетками при том же значении $S = 0,33$ м^2 . При более высоком выходе NO на тканых сетках Pt_{092} (когда значения наружной поверхности одинаковы) низкая остаточная концентрация аммиака после неплотно вязанных сеток Pt_{076} объясняется его потерей на нецелевое превращение до азота в реакции взаимодействия с оксидом азота.

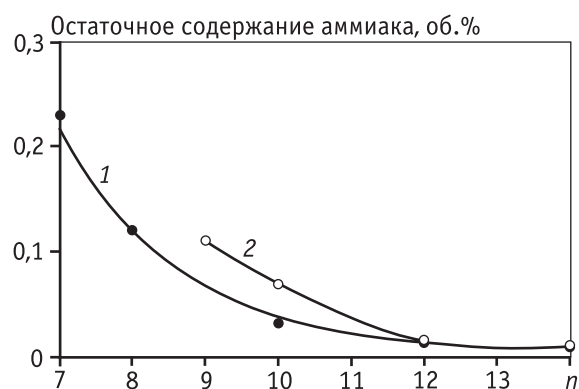


Рис. 3. Зависимость остаточного содержания аммиака в нитрозном газе после слоя тканых и вязанных платиноидных сеток от их количества, n

1 – тканые сетки Pt_{092} ; 2 – неплотно вязанные сетки Pt_{076}

Влияние свободного объема катализаторного слоя на выход оксида азота

Совершенно очевидно, что свободный объем в зоне между слоем катализатора и уровнем отбора смеси на анализ ($1 \cdot 10^{-3}$ м после слоя платиноидных сеток) значительно превышает таковой в самом катализаторном слое. Тем не менее, даже при столь существенном различии в величине свободного объема не следует категорически отказываться от реакции гомогенного взаимодействия оксида азота с аммиаком в самом катализаторном слое.

Можно также предположить, что в условиях катализа компоненты реакции, находящиеся между плетениями сетки, могут испытывать физико-химическое воздействие со стороны работающей поверхности платиноидного катализатора.

Тканые сетки, собранные в катализаторный слой, относительно компактны (при толщине одной сетки $0,18 \cdot 10^{-3}$ м высота пакета из 12 шт. составляет всего около $2,2 \cdot 10^{-3}$ м). В отличие от них, неплотно вязаным сеткам присуща значительная «ажурность» за счет больших размеров ячеек. Из таблицы видно, что для таких сеток характерно существенное увеличение свободного объема по сравнению с ткаными. Так, например, рассчитанный свободный объем слоя из 12 вязаных сеток Pt_{076} в опытном реакторе более чем в 3 раза превышает свободный объем слоя из 10 тканых сеток Pt_{092} . Влияние свободного объема $V_{св}$ на выход NO в слое сеток при постоянной величине наружной поверхности демонстрирует рис. 4. В интервале значений $V_{св}$ (18–39) см³ соответс-

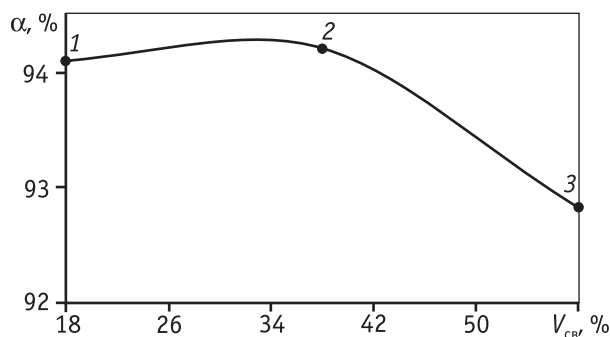


Рис. 4. Изменение выхода NO в зависимости от величины свободного объема при постоянном значении наружной поверхности ($0,33 \text{ м}^2$)

1 – 10 тканых сеток Pt_{092} ; 2 – 5 плотно вязаных сеток Pt_{076} ; 3 – 12 неплотно вязаных сеток Pt_{076}

твенно для 10 тканых сеток Pt_{092} и 5 плотно вязаных сеток Pt_{076} выход NO остается примерно на одном уровне (94,1–94,2 %). Эти слои сеток имеют практически одинаковую площадь наружной поверхности $0,33$ и $0,31 \text{ м}^2$ (см. таблицу). Сокращающее выход влияние завышенного свободного объема на выход NO у плотно вязаных сеток компенсируется более высокой массоотдачей за счет уменьшения диаметра проволоки. Далее с увеличением свободного объема сеток выход NO снижается и для 12 неплотно вязаных сеток Pt_{076} опускается до 92,8 %.

Поскольку для всех типов сеток условия отбора газовой смеси на анализ были одинаковы, можно утверждать, что эффективность единицы их наружной поверхности снижается из-за реакции гомогенного восстановления оксида азота аммиаком, которая проходит непосредственно в свободном объеме слоя платиноидного катализатора.

Заключение

Проведены опытно-промышленные испытания каталитических систем, экипированных (7–12) ткаными или (5–14) вязаными платиноидными сетками в условиях, идентичных режиму промышленного реактора УКЛ-7.

Применение неплотно вязаных сеток из проволоки диаметром $0,076 \text{ мм}$ оказывается менее эффективным, чем тканых сеток из проволоки диаметром $0,092 \text{ мм}$, в области значений выхода $NO \geq 91,5 \%$. Плотно вязанные сетки Pt_{076} целесообразно использовать в области значений выхода $NO \leq 94,5 \%$. Максимальные выходы оксида азота $\approx 95 \%$ получены на тканых сетках.

Более низкая остаточная концентрация аммиака после вязаных сеток связана с его потерей на нецелевое превращение до азота в реакции взаимодействия аммиака с оксидом азота, протекающей непосредственно в свободном объеме катализаторного слоя.

Применяя плотно вязанные сетки с минимальным свободным объемом, можно эффективно использовать гидродинамические и экономические преимущества этого тонкопроволочного платиноидного катализатора. Уменьшив число вязаных платиноидных сеток при размещении их на слое сотовой регулярной структуры — блочного катализатора или насадки, можно сократить свободный объем в пакете и снизить риск нецелевого превращения аммиака.

Литература

1. Ванчурин В.И., Ли Цзензи, Семенов Г.М., Бруштейн Е.А., Телятникова Т.В. // Химическая промышленность. 1995. № 10. С. 581–584.
2. Holzmann H. // Platinum Met. Rev. 1969. Vol. 13, № 1. Р. 2.
3. Пат. 197459 (СССР). 1967.
4. Головня Е.В. Окисление аммиака на платиноидных сетках и блочном оксидном катализаторе сотовой структуры. Автореф. дис. ... канд. техн. наук. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2008.
5. Бесков В.С., Бруштейн Е.А., Ванчурин В.И., Головня Е.В. // Катализ в промышленности. 2008. № 2. С. 31–46.
6. Аналитический контроль производства в азотной промышленности. Вып. 8. Контроль производства в цехе слабой азотной кислоты // М.: Госхимиздат, 1958. 133 с.
7. Апельбаум Л.О., Темкин М.И. // ЖФХ. 1948. Т. 22. № 2. С. 179–194.

УДК 541.124

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ЭКСТРУЗИИ ПАСТ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГРАНУЛ КАТАЛИЗАТОРОВ И СОРБЕНТОВ

© 2011 г. В.Ю. Прокофьев

Ивановский государственный химико-технологический университет

Катализаторы и сорбенты сложной геометрической формы (например, блоки сотовой структуры) чаще всего готовят методом экструзии пластических масс [1, 2]. Положительный результат экструзионного формования паст определяется несколькими факторами: 1) оптимальное сочетание структурно-механических и реологических свойств формовочных масс; 2) конструкция фильеры (геометрия каналов, материал формующих поверхностей); 3) конструкция экструдера (шнек, поршень); 4) режим формования (скорость выхода экструдата, режим движения массы).

Исследование свойств формовочных масс и выбор их оптимальных значений освещены во многих работах. Если понятие «оптимальная формовочная влажность» и методика ее определения сомнений не вызывают [1–5], то проблема оптимального сочетания различных видов деформаций остается дискуссионной [1, 2, 5–10]. Основные разногласия сводят-

ся к тому, какие именно виды деформаций должны преобладать: пластические или эластические (или медленные упругие). Нет единого мнения и в выборе критерия оптимизации структурно-механических и реологических свойств формовочных масс; а отсутствие надежных приборов для измерения этих свойств также является сдерживающим фактором, на что указывалось в работе [6].

Тем не менее, все авторы пришли к общему мнению: 1) преобладание упругих деформаций ведет к хрупкому разрушению экструдата, что недопустимо; 2) требуется все виды деформаций развить так, чтобы доля любого из этих видов не превышала 70 % (отметим, что для простых форм экструдата, например цилиндр или кольцо, указанные требования к формовочным массам гораздо мягче [1]); 3) для уверенной характеристики пригодности пасты к экструзии заданной геометрической формы катализатора и сорбента только структурно-механических свойств ее явно недостаточно, поэтому необходимы комплексные исследования с привлечением, в частности, реологических параметров, на что указывалось в [1, 5, 6].

Прокофьев В.Ю. – канд. техн. наук, докторант кафедры технологии неорганических веществ ИГХТУ (153000, Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7). Тел.: (4932) 30-73-46 (доб. 4-45). E-mail: pv@isuct.ru