

УДК 541.128.1 + 662.989

ОПЫТ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ НАНЕСЕННЫХ СЕТЧАТЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

© 2012 г. В.А. Бокий

ООО «Термокем», Черноголовка, Московская обл.

Нанесенные гетерогенные катализаторы с активной металлической фазой на пространственно упорядоченном носителе (сетке) эффективны в газофазных и жидкофазных процессах: конверсии аммиака в производстве азотной, синильной кислот и гидроксиламинсульфата (ГАС); очистке отходящих газов от органических загрязнителей; при нефтепереработке; гидрировании; нейтрализации автомобильных выхлопов. Достоинства таких катализаторов — высокая механическая прочность и большой эксплуатационный ресурс, высокая теплопроводность, компактность, возможность регенерации, небольшой расход драгоценных металлов.

Сетчатый катализатор металлический нанесенный (СКМН) представляет собой тканую металлическую сетку из стали Х23Ю5Т (диаметр проволоки — 0,2 мм, 278 отверстий/см²), на которую после предварительной подготовки наносится подложка на основе оксида алюминия, а затем — активная фаза (Pt, Pd, Cr, Ni, Co) [1].

Выбор материала стали обусловлен тем, что она устойчива к окислению и каталитически неактивна, вследствие чего при разрушении участка нанесенного слоя каталитической эрозии проволоки не произойдет. Основным достоинством разработанного катализатора является высокая адгезия нанесенной активной фазы к подложке, в результате чего катализатор даже при содержании активного компонента всего 0,1—0,3 мас.% сохраняет высокую активность при длительной эксплуатации (не менее одного календарного года) в промышленных реакторах.

В настоящее время основной областью промышленного применения катализатора СКМН является окисление аммиака в производстве азотной кислоты. Этот процесс ведется на катализаторных сетках из Pt—Pd—Rh сплава при температурах до 950 °С и

давлениях до 7,3 атм. Проектное количество платиноидных сеток в катализаторном пакете, в зависимости от типа контактного аппарата, составляет от 3 до 12, а вложения платиновых металлов в один контактный аппарат могут достигать 60 кг. Катализаторы СКМН применяются для замены последних по ходу аммиачно-воздушной смеси (АВС) катализаторных платиноидных сеток (одной или двух). Это позволяет уменьшить вложения платиноидов в катализаторном пакете (в зависимости от типа контактного аппарата) на 10—65 %. При этом сетки СКМН можно использовать как в катализаторном пакете из тканых платиноидных сеток, так и в составе катализаторного пакета на основе вязаных сеток (с улавливающим пакетом или без него). В зависимости от типа агрегата одна сетка из Pt—Pd—Rh сплава заменяется пакетом из двух или трех сеток СКМН.

Чтобы сравнить активность нанесенного катализатора с активностью промышленного катализатора из сплава Pt/Pd/Rh/Ru — 81/15/3,5/0,5, именуемого обычно «сплав № 5», нами были проведены тестовые испытания в лабораторном реакторе, представляющем собой кварцевую трубу диаметром 50 мм с электроподогревом аммиачно-воздушной смеси и датчиками измерения температур. Испытания проводились на образцах СКМН, предварительно проработавших по 7000 ч в контактном аппарате АК-72 (давление — 3,4 кгс/см²; расход АВС — 110 тыс. м³/ч). На рис. 1 представлены результаты измерения степени конверсии аммиака для пакетов сеток СКМН (1, 2, 3 и 4 сетки). Измерения проводились при концентрации аммиака в АВС 10 об.% и температуре под сетками 850 °С. Для сравнения при тех же условиях была измерена степень конверсии для одной сетки сплава № 5 с пробегом 4600 ч в АК-72. Из графика видно, что по каталитической активности пакет даже из двух сеток СКМН превосходит одну сетку из сплава № 5.

На рис. 2 представлены схемы загрузки катализаторного пакета в контактном аппарате АК-72 — тра-

Бокий В.А. — директор ООО «Термокем». Тел.: (496) 524-01-12.
E-mail: thermochem@yandex.ru

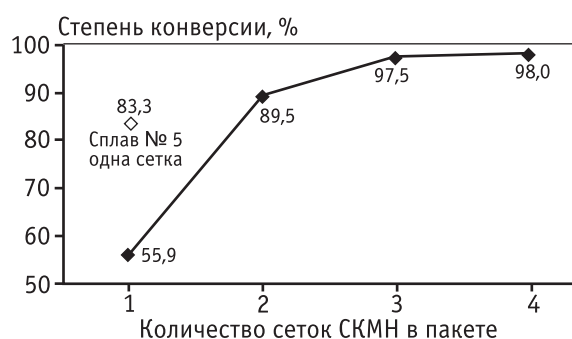


Рис. 1. Зависимость степени конверсии аммиака от количества сеток СКМН в каталитическом пакете для лабораторного реактора

$P = 1$ атм, $t = 850$ °С, $C_{\text{NH}_3} = 10$ об.%, $v = 0,3$ м/с

диционная и с использованием сеток СКМН. Новая схема позволяет уменьшить количество платиноидных сеток с 5 до 4, а вложения платиноидов — на 20 %. В перспективе для контактных аппаратов АК-72 возможна замена двух сеток Pt—Pd—Rh сплава на сетки СКМН.

В настоящее время в агрегатах УКЛ-7 производится замена одной платиноидной сетки на пакет из 3 сеток СКМН (см. рис. 3). В 2011 г. на агрегате УКЛ-7 (ОАО «Акрон») был завершён годовой период эксплуатации каталитического пакета, в котором 2 платиноидные сетки были заменены на сетки СКМН. Степень конверсии аммиака и безвозвратные потери платиноидов при этом не изменились.

Промышленное применение катализатора СКМН было начато в 2005 г. В настоящее время катализатор СКМН применяется на 8 российских предприятиях:

Наименование предприятия	Тип агрегата
ОАО «Акрон», Великий Новгород	УКЛ-7, АК-72
ОАО «Минудобрения», Россошь.....	АК-72, АК-72М
ОАО «Кирово-Чепецкий химкомбинат», К-Чепецк	УКЛ-7, АК-72
ОАО «Азот», Кемерово	АК-72
ООО «Ангарский азотно-туковый завод», Ангарск.....	1/3,5 кгс/см ²
ОАО «Новомосковская агрохимическая компания «Азот», Новомосковск	УКЛ-7
ОАО «ОХК «Уралхим», филиал «Азот», Березники	УКЛ-7
ОАО «КуйбышевАзот», Тольятти	ГАС

Опыт использования СКМН показал, что основные технологические параметры (степень конверсии

NH_3 до NO , концентрация NH_3 в нитрозных газах под пакетом сеток, температура под каталитическими сетками) не изменяются. При этом, в зависимости от типа агрегата, безвозвратные потери платиноидов либо остаются на прежнем уровне, либо уменьшаются. Рабочий ресурс катализатора СКМН вдвое превышает ресурс платиноидных каталитических сеток и для агрегатов АК-72 составляет не менее 12000 ч, для агрегатов УКЛ-7 — 9000 ч.

Другой областью промышленного применения катализаторов СКМН является каталитическое дожигание производственных выбросов органических загрязнителей. По химическому составу эти выбросы могут быть многокомпонентной смесью различных органических веществ либо однокомпонентными. Их концентрация должна составлять не менее 1,5—2 г органических загрязнителей на один кубометр воздуха, поскольку при более низкой концентрации применение каталитического дожигания экономически неэффективно.

Конструктивно установки каталитического дожигания состоят из нескольких узлов (см. рис. 4):

- 1) сборного воздуховода, позволяющего собрать загрязненный воздух в один трубопровод;
- 2) вентилятора, нагнетающего этот воздух в газовый (или электрический) воздухонагреватель;
- 3) воздухонагревателя, нагревающего поступивший воздух до рабочей температуры катализатора;
- 4) каталитического узла, где загрязненный воздух при рабочей температуре (~ 400 °С) нейтрализуется, проходя через каталитические кассеты, и выбрасывается в атмосферу.

Для эффективной работы каталитического узла и удобства его обслуживания разработано устройство для термокаталитической очистки газовых выбросов [2].

Установки каталитического дожигания могут применяться на предприятиях, производящих лаки, краски, растворители, химические реактивы, синтетические жирные кислоты и т.п.; в битумном производстве, в деревообработке при пропитке древесины и изготовлении ДСП. Особенно актуально их применение на предприятиях, производящих окраску изделий лаками и красками. Степень очистки при такой конструктивной схеме и использовании СКМН составляет не менее 95 %, что позволяет иметь выбросной воздух, удовлетворяющий санитарным нормам РФ. Рабочий ресурс катализатора — не менее 15000 рабочих часов, а в целом ряде случаев возможна регенерация его и продление рабочего ре-

Схема загрузки традиционная	Схема загрузки с пакетом СКМН
сплав-5 ----- 6900 г Pt	сплав-5 ----- 6900 г Pt
сплав-5 ----- 6900 г Pt	сплав-5 ----- 6900 г Pt
сплав-5 ----- 6900 г Pt	сплав-5 ----- 6900 г Pt
сплав-5 ----- 6900 г Pt	сплав-5 ----- 6900 г Pt
сплав-5 ----- 6900 г Pt	СКМН ===== 45 г Pt
PdW-5 =====	СКМН ===== 45 г Pt
PdW-5 =====	СКМН ===== 45 г Pt
PdW-5 =====	PdW-5 =====
	PdW-5 =====
<i>a</i>	<i>б</i>

Рис. 2. Схемы загрузки катализаторного пакета в контактном аппарате АК-72: традиционная (а) и с использованием сеток СКМН (б)

Схема загрузки традиционная	Схема загрузки с пакетом СКМН
сплав-5 ----- 1350 г Pt	сплав-5 ----- 1350 г Pt
сплав-5 ----- 1350 г Pt	сплав-5 ----- 1350 г Pt
сплав-5 ----- 1350 г Pt	сплав-5 ----- 1350 г Pt
сплав-5 ----- 1350 г Pt	сплав-5 ----- 1350 г Pt
сплав-5 ----- 1350 г Pt	сплав-5 ----- 1350 г Pt
сплав-5 ----- 1350 г Pt	сплав-5 ----- 1350 г Pt
сплав-5 ----- 1350 г Pt	сплав-5 ----- 1350 г Pt
сплав-5 ----- 1350 г Pt	сплав-5 ----- 1350 г Pt
сплав-5 ----- 1350 г Pt	СКМН1 ===== 7 г Pt
PdW-5 =====	СКМН1 ===== 7 г Pt
PdW-5 =====	СКМН1 ===== 7 г Pt
PdW-5 =====	PdW-5 =====
PdW-5 =====	PdW-5 =====
PdW-5 =====	PdW-5 =====
<i>a</i>	<i>б</i>

Рис. 3. Схемы загрузки катализаторного пакета в контактном аппарате УКЛ-7: традиционная (а) и с использованием сеток СКМН (б)



Рис. 4. Схема установки каталитического дожигания

сурса. По желанию заказчика возможна утилизация тепла выбросного воздуха путем частичного его возврата в технологический процесс, а также на рекуперацию.

В 2011 г. нами введена в эксплуатацию установка каталитического дожигания на агрегате полимерных покрытий (ООО «Алкотек», г. Калуга). Ее мощность составляет до 10 тыс. м³ загрязненного воздуха в час при концентрации органических загрязнителей до 6 г/м³. Степень очистки, в зависимости от режима работы, составляет 96–97 %. В настоящее время ведется работа по установке каталитического дожигания на агрегате полимерных покрытий Новолипецкого металлургического комбината, где концентрация органических загрязнителей составляет до 12 г/м³, а расход загрязненного воздуха — до 70 тыс. м³/ч.

Выводы

1. Разработаны и выпускаются катализаторы марки СКМН — сетчатые катализаторы на металлическом носителе с поверхностным нанесением активной фазы — Pt, Pd, Co, Ni, Cr, Mo и др. На катализаторы СКМН утверждены

ТУ 2175 — 001 — 59362543 — 07, имеются патенты и ноу-хау.

2. Катализатор СКМН предназначен для замены последних по ходу аммиачно-воздушной смеси платиноидных сеток в катализаторных пакетах агрегатов АК-72, УКЛ-7, 1/3,5 кгс/см² и в производстве ГАС. Одну сетку из монолитного Pt—Pd—Rh сплава заменяют двумя либо тремя сетками СКМН. Рабочий ресурс СКМН составляет не менее 12 тыс. ч для агрегатов АК-72 и не менее 9 тыс. ч для агрегатов УКЛ-7.

3. Катализаторы СКМН применяются на 8 российских предприятиях. Опыт промышленной эксплуатации показывает, что замена платиноидных

сеток на сетки СКМН не приводит к снижению степени конверсии аммиака, а безвозвратные потери платиноидов остаются неизменными в приведенных схемах либо снижаются.

4. Для каталитического узла установок каталитического дожигания разработано устройство термокаталитической очистки газовых выбросов.

5. Сетчатые нанесенные катализаторы СКМН используются в установках каталитического дожигания промышленных выбросов органических загряз-

нителей. Рабочий ресурс катализатора составляет не менее 15000 ч при степени очистки не менее 95 %.

Литература

1. Способ приготовления катализатора. Патент РФ № 2378051. В.А. Бокий и др.
2. Устройство для термокаталитической очистки газовых выбросов в химической промышленности. Заявка на изобретение № 2011111802 от 30.03.2011.

УДК 544.478 : 546.763'31 :
: 546.62'31 + 547.214 : 544.412.2 :
: 546.11 : 66.096.5

РАЗРАБОТКА И ОПЫТ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ МИКРОСФЕРИЧЕСКОГО АЛЮМОХРОМОВОГО КАТАЛИЗАТОРА КДМ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ИЗОБУТАНА В КИПЯЩЕМ СЛОЕ

© 2012 г. **Н.А. Пахомов**^{1,2},
О.А. Парахин³, **Е.И. Немыкина**²,
В.В. Данилевич², **М.П. Чернов**³,
В.А. Печериченко⁴

¹ Санкт-Петербургский филиал ИК СО РАН, Санкт-Петербург

² Институт катализа СО РАН, Новосибирск

³ ООО НПК «Синтез», Барнаул

⁴ ЗАО «Алтайлюминофор», Яровое, Алтайский край

Введение

Процессы дегидрирования занимают важное место в химической промышленности. Дегидрированием получают ненасыщенные соединения, ценные в качестве мономеров для производства синтетического каучука и пластмасс, синтеза высокооктановых компонентов бензина и других важных химических продуктов. Суммарный объем

производства олефинов, получаемых методами дегидрирования, в России в докризисный период (2005—2007 гг.), составлял 600—700 тыс. т/год.

В настоящее время по-прежнему более половины мирового рынка промышленных катализаторов дегидрирования C_3 — C_5 парафинов приходится на Cr_2O_3/Al_2O_3 системы [1, 2, 3]. В нашей стране около 10 заводов используют метод дегидрирования изобутана и изопентана на алюмохромовом катализаторе в кипящем слое. В данном процессе катализатор циркулирует между реактором и регенератором, тепло выжигания кокса используется для эндотермической реакции дегидрирования. Недостатками данной технологии являются низкая активность и высокая истираемость применяемого уже более 30 лет алюмохромового катализатора ИМ-2201. Из-

Пахомов Н.А. – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник Института катализа СО РАН. Тел.: (812) 323-85-63. E-mail: prakhomov@mail.ru

Парахин О.А. – ген. директор ООО НПК «Синтез». E-mail: 601810@gmail.com

Немыкина Е.И. – аспирантка Института катализа СО РАН. Тел.: (383) 32697 30. E-mail: nemykina@catalysis.ru

Данилевич В.В. – вед. инженер того же института. Тел.: (383) 326-94-93. E-mail: dvv@catalysis.ru

Чернов М.П. – канд. техн. наук, доцент, технолог ООО НПК «Синтез»

Печериченко В.А. – директор ЗАО «Алтайлюминофор»