

- цессах окисления аммиака при производстве азотной кислоты // Драгоценные металлы. Драгоценные камни. 2002. № 12. С. 52.
9. Ванчури́н В.И., Головня Е.В., Бруштейн Е.А., Яценко А.В. Исследование каталитических систем для процесса окисления аммиака в опытно-промышленных условиях // Катализ в промышленности. 2007. № 3. С. 38–42.
  10. Аналитический контроль производства в азотной промышленности. Вып. 8. Контроль производства в цехе слабой азотной кислоты. М.: Госхимиздат, 1958. 133 с.
  11. Ванчури́н В.И., Беспалов А.В., Бесков В.С. Гидродинамические свойства блочных сотовых структур // Химическая промышленность. 2001. № 8. С. 20–24.
  12. Чернышев В.И. Оптимизация газодинамической обстановки и пакета платиноидных сеток в реакторе конверсии аммиака // Катализ в промышленности. 2008. № 3. С. 17–28.
  13. Кутателадзе С.С. Теплопередача и гидродинамическое сопротивление: справочное пособие. М.: Энергоатомиздат, 1990. 367 с.
  14. Бесков В.С., Бруштейн Е.А., Ванчури́н В.И., Головня Е.В. Окисление аммиака на каталитических системах с тонкопроволочными платиноидными сетками // Химическая промышленность. 2011. № 5. С. 5–8.

УДК 541.128

## БЛОЧНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ В ТЕХНОЛОГИИ ДВУХСТУПЕНЧАТОГО ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА. СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

© 2012 г. Л.А. Исупова

Институт катализа СО РАН, г. Новосибирск

### Введение

Процесс окисления аммиака до оксида азота (II) в производстве слабой азотной кислоты осуществляется на пакете из платиноидных сеток при малых временах контакта в агрегатах атмосферного, среднего и высокого давления [1]. Анализ показал, что последние по ходу газа сетки работают неэффективно и поэтому могут быть заменены на более дешевые оксидные катализаторы [1, 2]. В результате выполненных в 1940–1960 гг. исследований для агрегатов атмосферного давления была разработана двухступенчатая система, состоящая из одной (вместо трех) платиноидной сетки и слоя оксидного железохромового катализатора КН-2 (в виде таблеток) [2]. Опыт промышленной эксплуатации данной системы не выявил снижения выхода оксида азота (II), при этом на 20–25 % сокращались безвозвратные потери платиноидов [2].

Для агрегатов высокого давления (УКЛ-7) в 1970-х гг. сотрудниками ГИАП был разработан более термостабильный оксидный железо-алюминиевый катализатор НК-2У (в виде таблеток или гранул) и была обоснована целесообразность перехода к двухступенчатой системе, состоящей из 9 (вместо 12) тканых платиноидных сеток и слоя оксидного катализатора [3, 4]. Однако данная система не получила широкого промышленного применения вследствие ряда выявившихся недостатков, таких как увеличение перепада давления в двухступенчатой системе, необходимость изготовления загрузочных корзин, просыпей и пыления катализатора. Только после разработки в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН в 1990-х гг. блочного оксидного катализатора сотовой структуры ИК-42-1 двухступенчатая система, состоящая из 9 тканых сеток диаметром 0,092 мм и слоя катализатора ИК-42-1А высотой 50 мм, стала использоваться и в агрегатах УКЛ-7. Блочный катализатор не требовал загрузочных кор-

Исупова Л.А. – д-р хим. наук, вед. науч. сотрудник. Тел.: (383) 326-96-03. E-mail: isupova@catalysis.ru

зин и характеризовался более низким гидравлическим сопротивлением. Более чем десятилетний опыт эксплуатации двухступенчатой системы с катализатором ИК-42-1 свидетельствовал о сохранении выхода NO, снижении вложений и безвозвратных потерь платиноидов, снижении проскока аммиака (что повышало взрывобезопасность процесса) и увеличении срока службы платиноидного пакета [5–11].

Резкий рост стоимости платиновых металлов стимулировал исследования по дальнейшему снижению вложений и потерь платиноидов при производстве слабой азотной кислоты. Начали изготавливать вязаные сетки из проволоки меньшего диаметра (0,076 мм), сетки с увеличенным содержанием палладия в сплавах, улавливающие сетки. Разрабатывались структурированные пакеты, в которых состав, толщина и характер плетения сетки определены их порядковым номером [9, 10, 12, 13]. Продолжились исследования и по разработке более активных блочных катализаторов с высокой плотностью каналов [14–16]. Это вызвало необходимость исследований и оптимизации состава модернизированных двухступенчатых систем [9–12].

Так, в работе [9] была предложена модернизированная двухступенчатая система, состоящая из восьми тканых сеток диаметром 0,092 мм, трех улавливающих палладиевых сеток и слоя ИК-42-1А, обеспечивающая (по результатам пилотных испытаний в ОАО «АКРОН» в реакторе диаметром 160 мм) выход NO, равный 95,4 %. А в работах [10, 12] предложена система из девяти вязаных платиноидных сеток диаметром 0,076 мм, трех улавливающих палладиевых сеток и катализатора ИК-42-1А, которая обеспечивала выход NO на уровне полного (95 %) пакета (испытания выполнены в том же пилотном реакторе), несмотря на почти в два раза меньшее вложение платиноидов. Высокую эффективность модернизированных двухступенчатых систем с меньшим вложением платины авторы объяснили не только окислением аммиака на улавливающих сетках, но и положительным (вследствие улучшения газодинамики) действием блоков на работу пакета, поскольку наблюдалось уменьшение проскока аммиака после пакета в составе двухступенчатой системы [9, 10, 12]. Это снижает вероятность последующей реакции гомогенного взаимодействия проскочившего аммиака и оксида азота в каналах блочного катализатора [17, 18], что также способствует увеличению выхода NO.

Однако, с нашей точки зрения, помимо влияния на газодинамику (зависит от геометрии) блоки могут оказывать также тепловое (за счет конвекции, теплопереноса и излучения) воздействие на пакет, которое зависит не только от геометрии, но и от материала блоков. Это означает, что при разработке модернизированных двухступенчатых систем с новыми катализаторами необходимо учитывать не только активность блоков, но и степень их влияния на эффективность работы платиноидного пакета в составе двухступенчатой системы, которое может зависеть не только от геометрии (функция газораспределения), но и от материала блоков.

Поэтому целью проведенной работы является сравнительное исследование двухступенчатых систем окисления аммиака с полным (без проскока аммиака) и «облегченным» (с проскоком аммиака) пакетами и катализаторами ИК-42 различного состава и геометрии и для сравнения — с инертной насадкой из кордиерита. Результаты исследования позволяют оценить влияние геометрии и состава блочного катализатора на эффективность работы платиноидного пакета, определить активность катализаторов в составе 2-ступенчатой системы, и, следовательно, оценить перспективы использования разработанных в Институте катализа новых блочных катализаторов.

## Экспериментальная часть

**Проведение экспериментов.** Исследования выполнены в пилотном реакторе проточного типа с внутренним диаметром 11,2 мм при скорости подачи реакционной смеси 880–890 л/ч, общее давление — 3,6 атм, что соответствует рабочим условиям агрегата АК-72. Схема реактора с каталитической системой приведена на рисунке. Для обеспечения изотермичности работы системы снаружи (зона после сеток) реактор подогревался (на рисунке не показано), и на уровне термопары  $T_{Pt}$  температура у

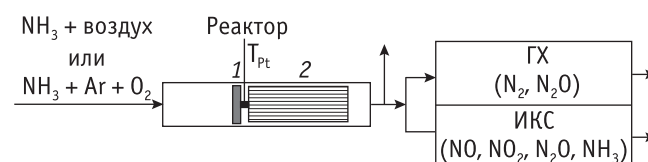


Схема для испытаний каталитических систем «сетки + блочный катализатор»

1 – пакет сеток; 2 – блочный катализатор;  $T_{Pt}$  – термопара, расположенная после пакета сеток; ГХ-хроматограф; ИКС-спектрометр

Таблица 1  
Характеристики блочных образцов

| Образец  | ИК-42-1-А   | ИК-42-1Б  | ИК-42-4   | ИК-42-7  | ИК 42-9(Fe)   | Инертная насадка   |
|--|---|---|---|--|---|--------------------|
| Состав   | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2(Mn, Mg)O, 2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5SiO <sub>2</sub> | Ln(Fe,Me)O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Ln(Fe,Me)O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Кордиерит          |
| Форма и размер стороны канала, мм                  | Квадратный<br>4,35  | Квадратный<br>3,2   | Треугольный<br>1,00   | Треугольный<br>1,44                                      | Треугольный<br>1,44   | Квадратный<br>3,20 |
| Толщина стенки, мм                                 | 2,15  | 1,6   | 0,68  | 0,68   | 0,68  | 1,6                |
| Плотность каналов, шт./in <sup>2</sup>             | 15,3  | 31,9  | 220   | 180  | 180   | 31,9               |
| Порозность блока, м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>   | 0,448   | 0,444   | 0,211   | 0,303  | 0,303   | 0,444              |
| Перепад давления в слое 50 мм в условиях АК-72, Па | 121   | 102   | 3219  | 1119   | 1119  | 102                |

внешней стенки реактора соответствовала температуре внутри реактора.

Для исследований были приготовлены фрагменты диаметром 11 мм и высотой 50 мм блочных катализаторов различного химического состава и типоразмера и инертной насадки, характеристики которых приведены в табл. 1. Пакеты с варьируемым числом платиноидных сеток фиксировали между двумя мегапюрными сетками. Количество сеток подбирали из условия отсутствия или наличия проскока аммиака после пакета. Определение активности проводили:

а) при постоянной входной концентрации аммиака, при этом температура после пакета ( $t_p$ ) изменялась в зависимости от материала и геометрии блоков;

б) при постоянной температуре после сеток ( $t_p$ ), что достигалось путем снижения входной концентрации аммиака.

Предварительно было показано, что выход NO в пилотном реакторе при пропускании аммиачно-воздушной смеси через пакет из восьми свежих платиноидных сеток составляет 97 %. Такой выход соответствует максимальному для полного пакета сеток в условиях АК-72 при отсутствии радиального градиента скоростей [19]. Так как в процессе испытаний активность платиноидного пакета снижалась, то для сравнения использовали данные по активности системы и платиноидного пакета, определенные в один и тот же день. С целью повышения точности эксперименты выполнены в аммиак-аргон-кислородной реакционной смеси, что позволило свести баланс по азоту при анализах.

Качественным считался эксперимент, в котором баланс по азоту составлял  $100 \pm 5$  %; расчет проводился по формуле  $N_{\text{бал}} = \Sigma_N \cdot Kv \cdot 100 / NH_3^0$ , %, где  $\Sigma_N = (NO + NO_2 + 2N_2O + 2N_2)$ , %,  $Kv$  — коэффициент изменения объема (изменяется в интервале 1,008—1,010 для всего массива экспериментов),  $NH_3^0$  — концентрация аммиака на входе в реактор, %. Содержание NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O и NH<sub>3</sub> в смесях определяли методом инфракрасной спектроскопии (ИКС), содержание N<sub>2</sub>O и N<sub>2</sub> — путем хроматографического анализа [20].

Выход оксидов азота рассчитывали по формулам:  $Y_{NO_x} (\%) = [(NO + NO_2) / NH_3^0] \cdot 100$ ,  $Y_{N_2O} (\%) = (2N_2O / NH_3^0) \cdot 100$  — для аммиачно-воздушных смесей;  $Y_{NO_x} = [(NO + NO_2) / \Sigma_N] \cdot 100$ ,  $Y_{N_2O} = (2N_2O / \Sigma_N) \cdot 100$  — для аммиак-аргон-кислородной смеси.

**Результаты испытаний.** В табл. 2 приведены результаты испытаний блочных катализаторов серии ИК различного состава и геометрии и для сравнения — инертной насадки из кордиерита с типоразмером катализатора ИК-42-1Б в условиях отсутствия проскока аммиака после платиноидного пакета из восьми сеток в пилотном реакторе ИК СО РАН.

Данные получены при близких входных концентрациях аммиака и близких температурах после платиноидного пакета, что достигалось варьированием входной концентрации аммиака. Из данной таблицы следует, что установка катализаторов ИК-42 на полный платиноидный пакет приводит к увеличению выхода NO при одинаковой температуре после пакета, а одинаковая температура после платиноидного пакета в двухступенчатой системе достигается при меньшей входной концентрации аммиака, чем в одноступенчатой системе. Можно отметить

Таблица 2

**Показатели работы каталитических систем в отсутствие проскока аммиака после платиноидного пакета (условия работы – как в АК-72)**

| Номер эксперимента                         | Каталитическая система | NH <sub>3</sub> <sup>0</sup> , % | t <sub>пр</sub> , °C | Выход, %        |                  | Баланс по азоту |
|--|------------------------|----------------------------------|----------------------|-----------------|------------------|-----------------|
|  |                        |                                  |                      | NO <sub>x</sub> | N <sub>2</sub> O |                 |
| <b>NH<sub>3</sub> + воздух</b>             |                        |                                  |                      |                 |                  |                 |
| <b>Пакет 1</b>                             |                        |                                  |                      |                 |                  |                 |
| 1  | 8 сеток                | 11,52                            | 860                  | 91,1            | 4,7              |                 |
| 2  | 8 сеток + ИК-42-1А     | 11,38                            | 859                  | 92,7            | 3,2              |                 |
| 3  | 8 сеток + кордиерит    | 11,10                            | 862                  | 92,5            | 5,2              |                 |
| <b>Пакет 4</b>                             |                        |                                  |                      |                 |                  |                 |
| 9  | 8 сеток                | 11,86                            | 860                  | 90,9            | 4,0              |                 |
| <b>Пакет 5</b>                             |                        |                                  |                      |                 |                  |                 |
| 11   | 8 сеток                | 11,43                            | 860                  | 89,9            | 6,4              |                 |
| 12   | 8 сеток + ИК-42-9      | 11,11                            | 860                  | 95,4            | 1,0              |                 |
| <b>NH<sub>3</sub> + Ar + O<sub>2</sub></b> |                        |                                  |                      |                 |                  |                 |
| <b>Пакет 1</b>                             |                        |                                  |                      |                 |                  |                 |
| 1  | 8 сеток                | 8,90                             | 860                  | 88,0            | 4,6              |                 |
| 2  | 8 сеток + ИК-42-1А     | 8,65                             | 860                  | 89,5            | 3,2              | 100,9           |
| 3  | 8 сеток + кордиерит    | 8,45                             | 861                  | 88,3            | 4,7              | 104,4           |
| <b>Пакет 2</b>                             |                        |                                  |                      |                 |                  |                 |
| 4  | 8 сеток                | 7,12                             | 869                  | 84,2            | 5,8              | 96,3            |
| 5  | 8 сеток + ИК-42-1Б     | 6,48                             | 867                  | 85,5            | 4,3              | 94,9            |
| 6  | 8 сеток + ИК-42-7      | 6,18                             | 872                  | 96,0            | 1,1              | 100,5           |
| <b>Пакет 3</b>                             |                        |                                  |                      |                 |                  |                 |
| 7  | 8 сеток                | 8,83                             | 860                  | 83,5            | 4,9              | 104,2           |
| 8  | 8 сеток + ИК-42-4      | 8,13                             | 860                  | 84,5            | 5,4              | 97,5            |
|  |                        | 8,54                             | 890                  | 84,1            | 4,6              | 100,5           |
| <b>Пакет 4</b>                             |                        |                                  |                      |                 |                  |                 |
| 9  | 8 сеток                | 9,10                             | 860                  | 87,4            | 4                | 101,5           |
| 10   | 8 сеток + ИК-42-4      | 9,15                             | 917                  | 85,4            | 4,9              | 102,2           |
| <b>Пакет 5</b>                             |                        |                                  |                      |                 |                  |                 |
| 11   | 8 сеток                | 8,66                             | 861                  | 85,0            | 5,7              | 107,2           |
| 12   | 8 сеток + ИК-42-9      | 8,14                             | 860                  | 91,7            | 1,0              | 103,1           |

наличие зависимости степени снижения входной концентрации аммиака от плотности каналов при одном химическом составе блоков (ИК-42-1Б > ИК-42-1А) (табл. 2, сравнение экспериментов № 4 и 5 с экспериментами № 1 и 2), а при одинаковой плотности каналов — от химического состава блоков (табл. 2, эксперименты № 6 и 12). Так, при близкой

геометрии катализатора ИК-42-1Б и инертной кордиеритовой насадки и соответственно близких порозности и перепаде давления в слое снижение входной концентрации аммиака выражено заметнее для катализатора ИК-42-1Б (для ИК-42-1Б — на 0,64 %, для инертной насадки — на 0,25 %; сравнение экспериментов № 4 и 5 с экспериментами № 1 и 3). Если сравнивать катализаторы различного химического состава, имеющие плотность каналов 180—220 шт./in<sup>2</sup>, то по степени воздействия (определяемой по степени снижения входной концентрации аммиака) их можно расположить в ряд: ИК-42-7 > ИК-42-4 > ИК-42-9 (эксперименты № 4 и 5, № 7 и 8, № 11 и 12). То есть, можно ожидать, что повышение температуры пакета при установке катализатора ИК-42-9 будет меньше, чем при установке катализатора ИК-42-7 при их одинаковой геометрии.

Из полученных данных следует, что снижение входной концентрации аммиака для сохранения одинаковой температуры после пакета при установке блоков зависит не только от геометрии, но и от материала блоков, влияющих на процессы теплопереноса. Можно отметить даже большее (см. табл. 2, эксперименты № 1—3) влияние катализатора ИК-42-1А, имеющего меньшую плотность каналов, чем инертная насадка, на эффективность работы двухступенчатой системы. Так, при одинаковой температуре после

сеток и большей входной концентрации аммиака в системе с катализатором ИК-42-1А достигается больший прирост выхода NO (1,5 %), чем в системе инертной насадкой (0,3 %).

Наблюдаемое снижение входной концентрации аммиака при установке блоков на полный пакет может быть причиной увеличения выхода NO в реак-

Таблица 3

**Показатели работы каталитических систем с различными блочными катализаторами в условиях проскока аммиака (после платиноидного пакета из двух сеток концентрация  $\text{NH}_3 \approx 0,26\%$ ) (условия работы – как в АК-72)**

| Номер эксперимента                                       | Каталитическая система | $\text{NH}_3^0, \%$ | $t_{\text{пр}}, ^\circ\text{C}$ | Выход, %      |                      | Баланс по азоту |
|--|------------------------|---------------------|---------------------------------|---------------|----------------------|-----------------|
|  |                        |                     |                                 | $\text{NO}_x$ | $\text{N}_2\text{O}$ |                 |
| <b><math>\text{NH}_3 + \text{воздух}</math></b>          |                        |                     |                                 |               |                      |                 |
| <b>Пакет 1</b>   |                        |                     |                                 |               |                      |                 |
| 1  | 8 сеток                | 11,52               | 860                             | 91,1          | 4,7                  |                 |
| 2  | 2 сетки                | 11,52               | 860                             | 87,9          | 5,5                  |                 |
| 3  | 2 сетки + кордиерит    | 11,84               | 861                             | 87,9          | 5,5                  |                 |
| <b><math>\text{NH}_3 + \text{Ar} + \text{O}_2</math></b> |                        |                     |                                 |               |                      |                 |
| <b>Пакет 1</b>   |                        |                     |                                 |               |                      |                 |
| 1  | 8 сеток                | 8,90                | 860                             | 88,0          | 4,6                  | 103,0           |
| 2  | 2 сетки                | 8,91                | 860                             | 82,2          | 5,2                  | 103,0           |
| 3  | 2 сетки + кордиерит    | 8,64                | 860                             | 82,9          | 5,2                  | 100,4           |
| <b>Пакет 2</b>   |                        |                     |                                 |               |                      |                 |
| 4  | 2 сетки                | 7,40                | 869                             | 74,8          | 6,7                  | 98,6            |
| 5  | 2 сетки + ИК-42-1А     | 7,46                | 869                             | 77,2          | 6,6                  | 97,9            |
| 6  | 2 сетки + ИК-42-1Б     | 6,88                | 869                             | 78,9          | 4,7                  | 99,9            |
| 7  | 2 сетки + ИК-42-4      | 7,27                | 869                             | 76,0          | 5                    | 99,3            |
| 8  | 2 сетки + ИК-42-9      | 6,98                | 867                             | 86,6          | 2,4                  | 95,1            |
| <b>Пакет 3</b>   |                        |                     |                                 |               |                      |                 |
| 9  | 3 сетки                | 8,28                | 866                             | 71,4          | 5,4                  | 99,5            |
| 10   | 3 сетки + ИК-42-4      | 7,34                | 870                             | 72,4          | 3,4                  | 92,4            |
| 11   | 3 сетки + ИК-42-7      | 6,97                | 866                             | 81,4          | 2,3                  | 96,6            |

торе без радиального градиента скоростей. Однако изменение температурного профиля в пакете по ходу газа (повышение температуры лобовых сеток) вследствие изменения условий теплопереноса в пакете, обусловленного установкой блоков, также может влиять на выход  $\text{NO}$  в этих экспериментах.

При неизменной входной концентрации аммиака в системах без проскока аммиака после платиноидного пакета (при установке блоков на полный пакет) температура на сетках, в том числе на лобовых, в составе двухступенчатой системы должна повышаться, и, следовательно, должен изменяться выход  $\text{NO}$ . Действительно, как следует из табл. 2 (эксперименты № 9 и 10), при сохранении неизменной входной концентрации аммиака температура на сетках в присутствии блоков повышается. Например, для

катализатора ИК-42-4 с плотностью каналов 220 шт./ $\text{in}^2$  она достигает более  $900^\circ\text{C}$ , что в этом случае может быть причиной снижения выхода  $\text{NO}$  по сравнению с катализаторами с меньшей плотностью каналов.

Изменение работы платиноидного пакета в составе двухступенчатой системы, как следует из полученных данных, нельзя объяснить только улучшением газораспределения в пакете. Если принять во внимание влияние установки блоков на температуру в платиноидном пакете, становится понятно, что простое увеличение плотности каналов в блочных катализаторах с целью увеличения их активности и/или снижения радиального градиента скоростей в промышленных реакторах может быть не всегда благоприятно.

Результаты сравнительных испытаний двухступенчатых систем с блочными катализаторами, имеющими высокую плотность каналов (ИК-42-4, ИК-42-7, ИК-42-9), свидетельствуют о том, что на работу платиноидного пакета оптимально влияет катализатор ИК-42-9. При практически неизменной входной концентрации аммиака повышение температуры

после пакета в системе с этим катализатором не превышает  $30^\circ\text{C}$  (аммиак-аргон-кислородная смесь), при этом наблюдается существенное увеличение конверсии аммиака даже при установке катализатора на полный пакет. Кроме того, отмечается заметное снижение выхода  $\text{N}_2\text{O}$ , что позволяет считать этот катализатор бифункциональным.

В табл. 3 представлены данные по активности катализаторов, полученные для двухступенчатых систем с «облегченным» платиноидным пакетом, обеспечивающим проскок аммиака после пакета, и блочными катализаторами ИК-42. В этих экспериментах путем изменения входной концентрации аммиака температура после пакета также поддерживалась постоянной. Полученные данные для систем с проскоком аммиака после «облегченного»

платиноидного пакета демонстрируют различную активность блочных катализаторов при близких входных температурах реакционной смеси. В системах с проскоком аммиака после платиноидного пакета установка катализатора ИК-42-1А (наименьшая плотность каналов) обеспечивает прирост выхода NO и снижение выхода N<sub>2</sub>O по сравнению с инертной насадкой более высокой плотности (табл. 3, сравнение экспериментов № 4 и 5 с экспериментами № 2 и 3). Установка катализаторов с высокой плотностью каналов увеличивает выход NO и снижает выход N<sub>2</sub>O в системах при близких входных температурах реакционной смеси (табл. 3, эксперименты № 5—8).

Катализаторы ИК-42-7 и ИК-42-9 с плотностью каналов 180 шт./in<sup>2</sup> более активны, чем катализаторы ИК-42-1 и ИК-42-4. Как следует из полученных данных, в системе из «облегченного» пакета и катализатора ИК-42-9 выход NO приближается к выходу NO на полном платиноидном пакете, при этом катализатор обеспечивает снижение содержания закиси азота почти в три раза.

Полученные нами данные об улучшении работы платиноидных пакетов в присутствии катализатора ИК-42-1А согласуются с полученными ранее в пилотной установке ОАО «АКРОН». Однако это улучшение, по нашему мнению, связано не только с улучшением газораспределения, поскольку инертный блок даже с большей плотностью каналов не обеспечивает такого воздействия. Изменение температурного профиля в платиноидном пакете, зависящее не только от геометрии, но и от материала блоков, также может быть причиной такого влияния. Отсюда, например, следует, что в модернизированных улавливающими сетками двухступенчатых системах, несмотря на наблюдаемый незначительный проскок аммиака после пакета в присутствии катализатора ИК-42-1А, инертная насадка из кордиерита даже с более высокой плотностью каналов не сможет равноценно заменить катализатор ИК-42-1А (что было бы весьма привлекательно, поскольку она более чем на порядок дешевле), так как этот незначительный проскок есть результат установки именно катализатора ИК-42-1А. Таким образом, изменение температурного профиля работающего пакета вследствие установки блоков оказывает существенное влияние на эффективность работы системы в целом.

Поскольку тепловое воздействие блоков на платиноидный пакет ранее не учитывалось, то необходимы более детальные исследования, направленные

на изучение и учет такого влияния при разработке оптимальных двухступенчатых систем. По-видимому, каждому платиноидному пакету должен соответствовать свой катализатор с оптимизированными геометрической формой и составом. Например, для применения инертной насадки пакет должен обеспечивать полное превращение аммиака, поскольку инертная насадка не обладает активностью в окислении аммиака, а при разработке систем с блочным катализатором допустимый проскок будет определяться активностью катализатора. Поскольку в промышленных агрегатах вследствие неоднородностей реакционного потока, приводящих к проскоку аммиака, выход NO 95 % обычно не достигается (как на полном пакете, так и на модернизированных системах [12, 19]), то использование вместо ИК-42-1 более активных катализаторов второго слоя, обеспечивающих окисление проскочившего аммиака, остается актуальной задачей и для используемых пакетов.

С точки зрения возможностей дальнейшего снижения вложений платиноидов и одновременно снижения выбросов закиси азота — озоноразрушающего газа [21] — наиболее удовлетворяющим данным требованиям в настоящее время является катализатор ИК-42-9 [16], обеспечивающий эффективное окисление аммиака в составе двухступенчатой системы и разложение закиси азота. Промышленное использование нового бифункционального блочного катализатора вместо катализатора ИК-42-1А в агрегатах УКЛ-7 обеспечит более высокий выход NO и соответственно повышение эффективности и безопасности процесса. Катализатор ИК-42-9 (40 блоков) прошел испытания на «выживаемость» в течение 4320 ч в промышленном реакторе УКЛ-7, где он был размещен в составе второго слоя. В табл. 4 представлены данные по активности двухступенчатых систем с катализатором ИК-42-9 без проскока аммиака, а в табл. 5 — с проскоком, до и после длительного пробега. Из результатов следует, что катализатор обеспечивает более высокий выход NO по сравнению с одноступенчатой системой даже в системе с полным пакетом вследствие положительного (как и катализатор ИК-42-1) воздействия на работу пакета. После пробега в течение примерно шести месяцев отмечается незначительное снижение активности катализатора в реакции разложения закиси азота (по данным экспериментов без проскока аммиака) и снижение прироста выхода NO в экспериментах с проскоком аммиака. Важно то, что

Таблица 4

**Показатели работы двухступенчатой системы с катализатором ИК-42-9 (свежим и после пробега в течение 4320 ч в промышленном агрегате УКЛ-7) в отсутствие проскока аммиака после платиноидного пакета (условия работы – как в АК-72)**

| Каталитическая система          | NH <sub>3</sub> + воздух         |                      |                 |                  |                                 | NH <sub>3</sub> + Ar + O <sub>2</sub> |                      |                 |                  |                                 |             |
|---------------------------------|----------------------------------|----------------------|-----------------|------------------|---------------------------------|---------------------------------------|----------------------|-----------------|------------------|---------------------------------|-------------|
|                                 | NH <sub>3</sub> <sup>0</sup> , % | t <sub>пр</sub> , °C | Выход, %        |                  | X <sub>N<sub>2</sub>O</sub> , % | NH <sub>3</sub> <sup>0</sup> , %      | t <sub>пр</sub> , °C | Выход, %        |                  | X <sub>N<sub>2</sub>O</sub> , % | Баланс N, % |
|                                 |                                  |                      | NO <sub>x</sub> | N <sub>2</sub> O |                                 |                                       |                      | NO <sub>x</sub> | N <sub>2</sub> O |                                 |             |
| 8 сеток                         | 11,43                            | 860                  | 89,9            | 6,4              | –                               | 8,66                                  | 861                  | 85,0            | 5,7              | –                               | 107,2       |
| 8 сеток + ИК-42-9               | 11,11                            | 860                  | 95,4            | 1,0              | 82,5                            | 8,1                                   | 860                  | 91,7            | 1,0              | 82,5                            | 103,1       |
|                                 | 11,92                            | 892                  | 94,0            | 0,7              | 87,7                            |                                       | 892                  | 91,1            | 0,7              | 87,7                            | 103,3       |
| 8 сеток + ИК-42-9 после пробега | 10,98                            | 860                  | 96,0            | 3,1              | 45,6                            | 8,30                                  | 860                  | 91,4            | 2,2              | 61,4                            | 105,4       |
|                                 | 11,92                            | 902                  | 96,1            | 2,5              | 56,1                            | 8,76                                  | 887                  | 91,7            | 1,9              | 66,7                            | 104,2       |

Таблица 5

**Показатели работы двухступенчатой системы с катализатором ИК-42-9 (свежим и после пробега в течение 4320 ч в промышленном агрегате УКЛ-7) при наличии проскока аммиака (≈ 0,44 %) после платиноидного пакета (условия работы – как в АК-72)**

| Каталитическая система          | NH <sub>3</sub> + воздух         |                      |                 |                  |                                 | NH <sub>3</sub> + Ar + O <sub>2</sub> |                      |                 |                  |                                 |             |
|---------------------------------|----------------------------------|----------------------|-----------------|------------------|---------------------------------|---------------------------------------|----------------------|-----------------|------------------|---------------------------------|-------------|
|                                 | NH <sub>3</sub> <sup>0</sup> , % | t <sub>пр</sub> , °C | Выход, %        |                  | X <sub>N<sub>2</sub>O</sub> , % | NH <sub>3</sub> <sup>0</sup> , %      | t <sub>пр</sub> , °C | Выход, %        |                  | X <sub>N<sub>2</sub>O</sub> , % | Баланс N, % |
|                                 |                                  |                      | NO <sub>x</sub> | N <sub>2</sub> O |                                 |                                       |                      | NO <sub>x</sub> | N <sub>2</sub> O |                                 |             |
| 2 сетки                         | 12,77                            | 860                  | 81,4            | 6,0              | –                               | 9,42                                  | 860                  | 79,0            | 5,6              | –                               | 100,9       |
| 2 сетки + ИК-42-9               | 10,85                            | 860                  | 91,4            | 1,1              | 81,7                            | 8,11                                  | 860                  | 83,5            | 1,4              | 75,0                            | 103,5       |
|                                 | 11,36                            | 900                  | 92,2            | 0,9              |                                 | 8,67                                  | 900                  | 83,3            | 1,2              |                                 | 105,8       |
| 2 сетки + ИК-42-9 после пробега | 10,84                            | 860                  | 86,21           | 1,8              | 70,0                            | 8,11                                  | 860                  | 79,4            | 2,2              | 60,7                            | 107,1       |
|                                 | 11,32                            | 900                  | 90,7            | 1,4              |                                 | 8,67                                  | 900                  | 81,8            | 1,8              |                                 | 104,6       |

приблизительно 90 % блоков остались целыми после пробега в промышленном реакторе.

## Заключение

Анализ показал, что эффективность работы (выход NO и проскок аммиака) двухступенчатой системы зависит от активности платиноидного пакета, активности блочного катализатора (определяется материалом и плотностью каналов) и степени воздействия блоков на газодинамику и температурный профиль в платиноидном пакете (определяется материалом и плотностью каналов блоков). Все эти факторы необходимо учитывать при разработке новых эффективных двухступенчатых систем. Поскольку для используемых и вновь разрабатываемых сплавов существует оптимальный температурный режим работы, то не исключено, что каждому платиноидному пакету будет соответствовать свой оптимальный блочный катализатор.

Исходя из полученных данных можно ожидать,

что установка катализатора ИК-42-9 вместо ИК-42-1 в качестве второго слоя в составе двухступенчатых систем с модернизированными платиноидными пакетами в агрегатах УКЛ-7 позволит получить выход NO более обычных в настоящее время 93–94 %, поскольку катализатор обладает более высокой активностью в целевой реакции, обеспечивая окисление проскочившего аммиака, оптимально воздействует на тепломассоперенос в платиноидном пакете, улучшая его работу, и, кроме того, способствует лучшему выравниванию радиального градиента скоростей в реакторе, благодаря более высокой плотности каналов (180 шт./in<sup>2</sup>). В целом это обеспечит более эффективную работу такой двухступенчатой системы, в том числе снижение выбросов закиси азота.

*Автор выражает глубокую признательность ст. научн. сотруднику Л.Г. Пинаевой, ведущим инженерам-технологам Н.А. Куликовской, А.А. Марчуку, Л.Ю. Зудиной, сотрудникам Института катализа СО РАН, принимавшим участие в данных исследованиях.*

## Литература

1. *Карваев М.М., Засорин А.П., Клещев Н.Ф.* Каталитическое окисление аммиака. М.: Химия, 1983, 232 с.
2. *Эпштейн Д.А., Ткаченко М.Н., Миниович М.А., Добровольская Н.Л.* // ДАН СССР. 1958. Т. 122. С. 874.
3. Катализаторы в азотной промышленности / Под ред. В.И. Атрошенко. Харьков: Вища Школа, 1972.
4. *Лоцман А.А.* Технология производства оксидных катализаторов окисления аммиака из новых видов сырья: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. М.: АО «ГИАП», 1995. 23 с.
5. *Садыков В.А., Бруштейн Е.А., Исупова Л.А., Телятникова Т.В., Кирчанов А.А., Золотарский И.А., Носков А.С., Кожевникова Н.Г., Кругляков В.Ю., Снегуренко О.И., Гиббадулин Ю.Н., Хазанов А.А.* // Химическая промышленность. 1997. № 12. С. 819.
6. *Sadykov V.A., Isupova L.A., Zolotarskii I.A., Bobrova L.N., Noskov A.S., Parmon V.N., Brushtein E.A., Telyatnikova T.V., Chernyshev V.I., Lunin V.V.* // Appl. Catal.: A General. 2000. Vol. 204. Issue 1. P. 59.
7. *Исупова Л.А., Садыков В.А.* // Катализ в промышленности. 2003. № 5. С. 3.
8. *Головня Е.А., Бруштейн Е.А.* // Катализ в промышленности. 2004. № 3. С. 9.
9. *Ванчурин В.И., Головня Е.В., Бруштейн Е.А., Ященко А.В.* // Катализ в промышленности. 2007. № 3. С. 38.
10. *Бесков В.С., Ванчурин В.И., Бруштейн Е.А., Головня Е.В., Ященко А.В.* // Химическая промышленность сегодня. 2011. № 4. С. 5.
11. *Чернышев В.И., Бруштейн Е.А.* // Катализ в промышленности. 2001. № 3. С. 30.
12. *Головня Е.В.* Окисление аммиака на платиноидных сетках и блочном оксидном катализаторе сотовой структуры: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. М.: РХУ им. Менделеева. 2009. 21 с.
13. *Lund J.* // In preprints International conference and exhibition «Nitrogen + Syngas». Moscow, 20–23 April 2008. P. 157.
14. *Isupova L.A., Sutormina E.F., Zakharov V.P., Rudina N.A., Kulikovskaya N.A., Plyasova L.M.* // Catalysis Today. 2009. Vol. 147S. P. S319.
15. *Isupova L.A., Sutormina E.F., Kulikovskaya N.A., Plyasova L.M., Rudina N.A., Ovsyannikova I.A., Zolotarskii I.A., Sadykov V.A.* // Catalysis Today. 2005. Vol. 105. P. 429.
16. Пат. 2430782 (РФ). Катализатор, способ его приготовления и способ окисления аммиака / Пинаева Л.Г., Сутормина Е.Ф., Исупова Л.А., Куликовская Н.А., Марчук А.А. 2011. Б.И. 28.
17. *Perez-Ramirez J, Kondratenko E.V., Kondratenko V.A., Baerns M.* // J. Catal. 2005. Vol. 229. P. 303.
18. *Perez Ramirez J, Kondratenko E.V., Nevell-Leruth G., Ricart J.M.* // Journal of catalysis. 2009. Vol. 261. P. 217.
19. *Чернышев В.И.* // Катализ в промышленности. 2008. № 3. С. 17.
20. *Жейвот В.И., Никоро Т.А., Криворучко В.Н., Панина Л.И., Пинаева Л.Г., Исупова Л.А.* // Журнал аналитической химии. 2007. Т. 62. С. 1297.
21. *Perez-Ramirez J, Kapteijn F., Schöffel K., Moulijn J.A.* // Applied Catalysis B: Environmental. 2003. Vol. 44. P. 117.