

Инновационные каталитические системы для окисления аммиака

Баженов А.А., Гущин Г.М., *АО «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов», г. Верхняя Пышма, Свердловская обл.*

Рассматриваются конструкции и технические характеристики каталитических систем, выпускаемые АО «ЕЗОЦМ» для каталитического окисления аммиака при производстве азотной и синильной кислот, азотных удобрений и гидроксиламинсульфата. Наши разработки направлены на снижение вложений и безвозвратных потерь драгоценных металлов и особенно платины, увеличение эксплуатационного цикла при повышении или сохранении на существующем уровне степени конверсии аммиака.

Ключевые слова: окисление аммиака, степень конверсии, период эксплуатации, катализаторные сетки, улавливающие сетки, металлы платиновой группы, прямые удельные потери драгоценных металлов.

Почти 70 лет АО «ЕЗОЦМ» поставляет на предприятия России, ближнего и дальнего Зарубежья катализаторные сетки, предназначенные для производства азотной и синильной кислот, гидроксиламинсульфата.

Последние 20 лет на заводе ведутся интенсивные работы по усовершенствованию и расширению ассортимента этой продукции:

- в 1995 году была внедрена электрохимическая активация поверхности катализаторных сеток;
- с 1996 года мы производим пакеты для улавливания платины;
- в 1999 году завод начал серийное производство вязаных катализаторных сеток;
- с 2003 года стали поставляться каталитические системы, разрабатываемые для конкретных агрегатов с учетом требований потребителей к составу сплавов и сроку эксплуатации;
- в 2012 году мы разработали, испытали и организовали выпуск каталитических систем с активными улавливающими сетками;
- в 2013 году запущен новый комплекс по переработке ломов катализаторных сеток
- в 2014 году разработан блочный катализатор ИК-42-9 для разложения N2O.
- в 2015 году поставлены первые системы в Иран (сетки с диаметром проволоки 0,060 мм) и Канаду;

Таблица 1 – химический состав сплавов для каталитических систем

№ п/п	Марка сплава	Химический состав, %					
		Pt	Pd	Rh	Ru	W	Y
1.	ПлПдРд 92,5-4-3,5	92,5±0,3	4,0±0,2	3,5±0,2			
2.	ПлПдРдРу 81-15-3,5-0,5	81,0±0,7	15,0±0,5	3,5±0,4	0,5±0,3		
3.	ПлРд 92,5-7,5	92,5±0,3		7,5±0,2			
4.	ПлРд 95-5	95,0±0,3		5,0±0,3			
5.	ПлРд 92-8	92,0±0,2		8,0±0,2			
6.	ПлРд 90-10	90,0±0,3		10,0±0,3			
7.	ПлПдРд 90-5-5	90,0±0,3	5,0±0,2	5,0±0,2			
8.	ПдВ-5		94,0-95,5			4,30-5,97	0,03-0,20

- в 2016 году проведены успешные испытания наших каталитических систем совместно с насыпным катализатором для разложения N2O.

Современная каталитическая система для окисления аммиака в агрегатах получения азотной кислоты и гидроксиламина представляет собой комбинацию сеток:

- катализаторные сетки;
- улавливающие сетки;
- разделительные сетки (применяются для разделения улавливающих сеток и препятствуют их спеканию в процессе эксплуатации).

АО «ЕЗ ОЦМ» разрабатывает и изготавливает каталитические системы с учетом особенностей эксплуатации конкретных агрегатов и индивидуальных требований заказчиков с использованием различных марок сплавов, химический состав которых представлен в таблице 1.

Для российских предприятий мы изготавливаем сетки из четырех сплавов:

- ПлПдРд-92,5-4-3,5; ПлПдРдРу-81-15-3,5-0,5 – для производства азотной кислоты;
- ПлРд-92,5-7,5 - для производства синильной кислоты и ГАСа;
- ПдВ-5 – для улавливания платины, испаряющейся с катализаторных сеток.

Сетки из остальных сплавов мы изготавливаем для зарубежных партнеров.



Рис. 1. Технологический процесс производства катализаторной сетки

Также за последние годы изменился и технологический процесс производства катализаторной сетки, схема которого представлена на рисунке 1:

1. Усовершенствовалась технология переработки ломов катализаторных сеток (рисунок 2).

Как видно из схемы переработки ломов предыдущий способ состоит из четырех циклов – приёмная плавка, ковка прутков для электролизера, очистка лома электролизом, затем снова сплавление и опробование полученных катодных осадков. Стоит отметить, что при электролизе образуются анодные остатки, которые снова проходят сплавление.

Новая технология рафинирования металла позволила:

- уменьшить потери драгметаллов почти в 1,5 раза;
- снизить энергозатраты;
- увеличить выхода годного на 7,5%;
- снизить временные затраты в десять раз.

2. Произошла модернизация участков грубого и тонкого волочения. Заменено старое волочильное оборудование и приобретена печь для отжига проволоки на проход в результате чего улучшились механические свойства проволоки рисунок 3.

3. Приобретены новые вязальные и ткацкие станки, которые позволяют в кротчайшие сроки выполнить необходимый заказ (рисунок 4).

4. Построен новый участок по электрохимической активации катализаторных и платинированию улавливающих сеток (рисунок 5).

Заключительная операция электрохимической активации катализаторных сеток была внедрена на нашем предприятии в 1995 году, и заключается в электрохимическом осаждении дисперсной платины на специально очищенную поверхность сетки. В результате активная поверхность сетки

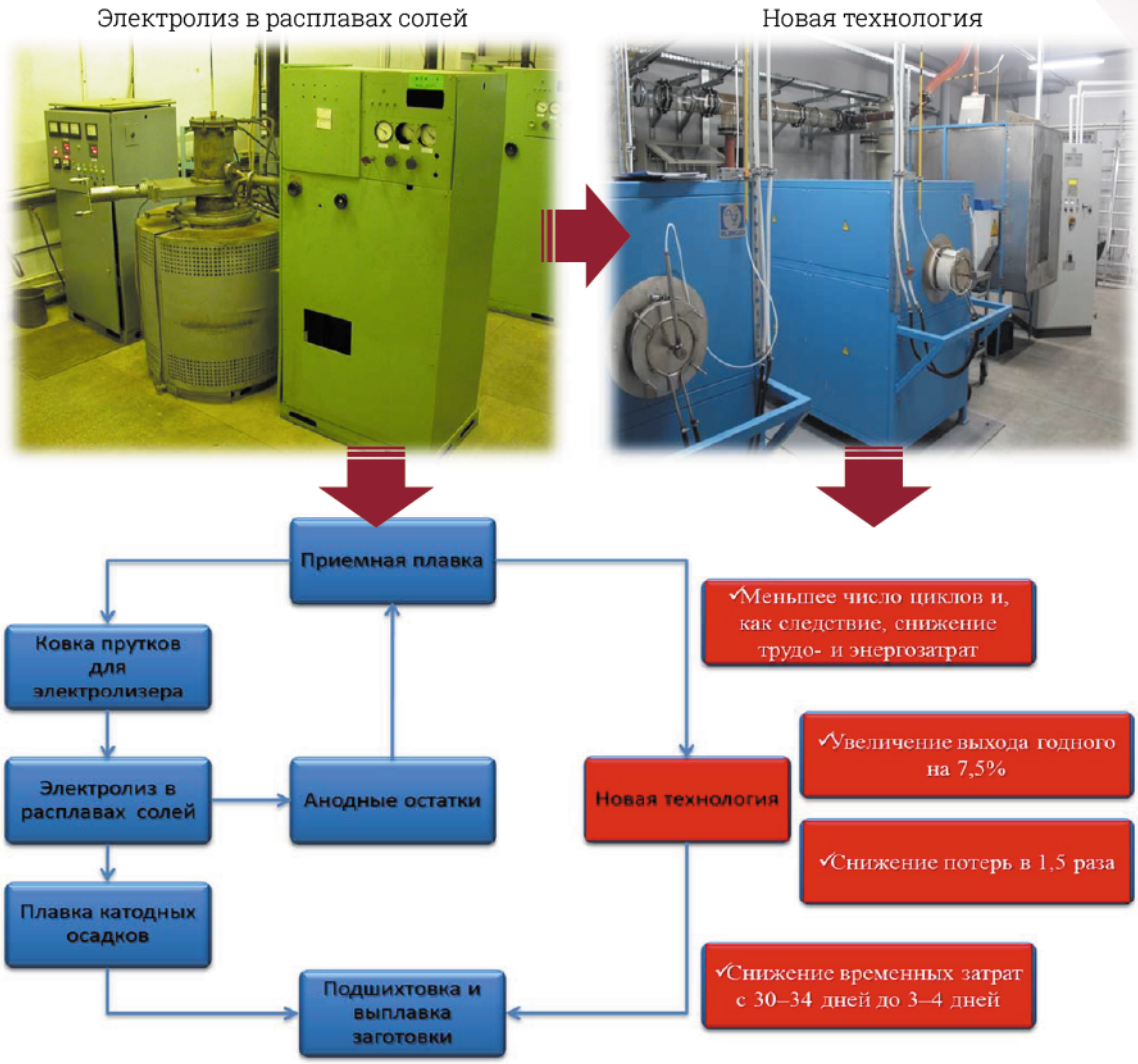


Рис. 2. Новая схема переработки ломов



Рисунок 3 – оборудование для волочения и отжига проволоки



Рис. 4. Ткацкий и вязальный станки

увеличивается в 10-20 раз, а благодаря повышенной концентрации платины существенно снижается температура начала реакции окисления аммиака.

Такая обработка сеток обеспечивает:

- ускорение розжига катализаторных сеток при пуске агрегата;
- быстрый выход агрегата на максимальную конверсию и выработку;
- исключает необходимость в дополнительной обработке сетки перед установкой в агрегат.
- позволяет устанавливать в каталитической системе даже первыми по ходу газа катализаторные сетки с пониженным до 81% содержанием платины, не вызывая затруднений при розжиге.

В 2012 году мы разработали и внедрили процесс электрохимической активации улавливающих сеток из сплава марки ПдВ-5 на основе палладия с 5% вольфрама. Как и в случае с катализаторными сетками, на поверхности палладиевых улавливающих сеток создается слой платины толщиной порядка 0,1 мкм, благодаря которому они по каталитической активности не уступают катализаторным платиновым сеткам. Это позволило разработать каталитические системы, в которых часть катализаторных платиновых сеток заменена на активированные палладиевые сетки, выполняющие двойную функцию: окисление аммиака и улавливание платины. Причем, в отличие от обычных улавливающих сеток, активированные палладиевые сетки не уступают по активности платиновым сеткам уже с момента пуска в эксплуатацию.

Преимущества системы с активным уловителем показаны на рисунке 6.

Системы с активным уловителем были испытаны на агрегате УКЛ-7 и АК-72. Эксплуатационные данные представлены в таблице 2 и 3.

Также в связи с положительным влиянием оксидных катализаторов на работу каталитических систем и технологического процесса в целом в 2015 году совместно с Институтом катализа им. Борескова. Г. Новосибирск был разработан и испытан новый оксидный блочный катализатор ИК-42-9.

Основанием для разработки нового оксидного катализатора послужили две основ-



Рис. 5. Новый участок электрохимической активации сеток

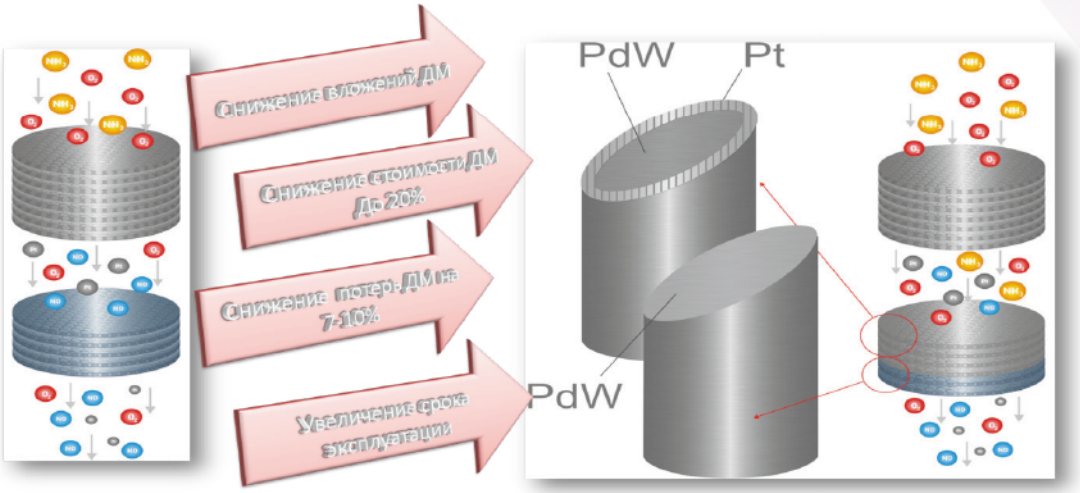


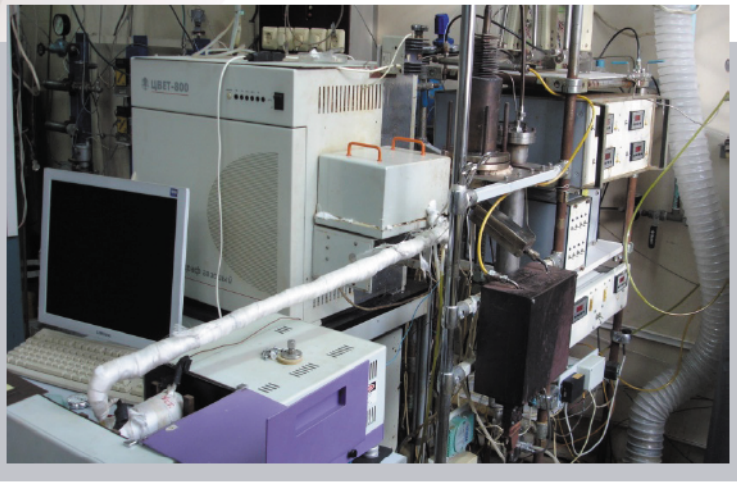
Рис. 6. Система с активным улавливателем

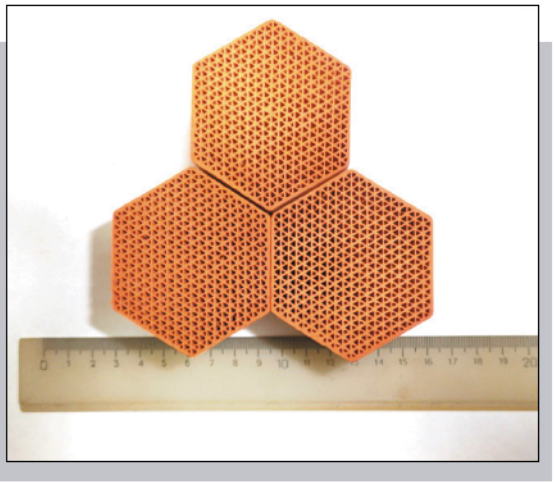
Таблица 2. Эксплуатационные характеристики систем с активным улавливателем на агрегате УКЛ-7

Модификация системы	Вес драгметаллов в системе, кг					Пробег, час.	Выработка, тыс. т 100 % HNO3	Конверсия, %	Потери драгметаллов, мг/т	
	Сумма	Pt	Pd	Rh	Ru				Pt + Rh	общие
Агрегат УКЛ-7, ∅ 1700 мм										
Серийная	19,5	11,1	7,8	0,5	0,05	4 490	58,1	93,5	43	97
Облегченная	17,2	8,6	8,1	0,4	0,04	4 563	69,5	93,1	53	109
С активным улавливателем	16,3	7,7	8,2	0,3	0,05	4 120 *	53,1	93,6	25	85
Агрегат УКЛ-7, ∅ 1930 мм										
Серийная	18,2	9,5	8,2	0,4	0,05	5 393	74,8	92,4	38	92
Облегченная	17,2	8,8	8,0	0,4	0,04	4 191	57,9	91,7	23	76
С активным улавливателем	16,8	8,5	7,9	0,4	0,05	5 500	76,8	93,0	25-30	80-85

Таблица 3. Эксплуатационные характеристики систем с активным улавливателем на агрегате АК-72

Модификация системы	Вес драгметаллов в системе (на 1 контактный аппарат), кг					Пробег, час	Выработка, т 100 % HNO3	Конверсия средняя, %	Удельные потери драгметаллов, мг/т 100% HNO3	
	Сумма	Pt	Pd	Rh	Ru				Pt + Rh	общие
Серийная комплектация	60,0	35,9	22,6	1,4	0,08	5 570	131 700	96,5	34	78
Облегченная комплектация	53,0	27,7	24,0	1,2	0,15	6 767	148 371	95,5	23	59
С активным улавливателем	55,7	24,5	28,8	1,0	0,15	До 6 800	150 000	95,5-96,0	15-25	60-70





ные проблемы, с которыми сталкиваются азотные предприятия:

Во-первых, в настоящее время усиливаются требования к снижению выбросов предприятиями парниковых газов и, в первую очередь, закиси азота.

Во-вторых, постоянное стремление азотных предприятий к снижению потерь платиноидов и уменьшению количества вложений ДМ.

Все исследования эффективности катализатор ИК-42-9 проводились в Институте катализа им. Борескова на пилотном реакторе проточного типа с внутренним диаметром 11,2 мм, при скорости подачи реакционной смеси 880-890 л/ч, при давлении 3.6 атмосферы, что соответствует рабочим условиям агрегата АК-72.

В ходе проведения экспериментальных работ, было установлено что катализатор ИК-42-9 увеличивает степень конверсии на каталитической системе от 1 до 1,5% за счет выравнивания температурного поля и газового потока по всей площади реактора, а также увеличения температуры лобовых сеток, и снижает выбросы закиси азота на 76 %.

В 2015 – 2016 была разработана и изготовлена каталитическая система с использованием вязаных сеток из проволоки диаметром 0,060 мм, которая успешно работают на предприятии в Иране. На данный момент мы проводим исследования наших каталитических систем совместно с насыпным катализатором, а также разрабатываем новые типы сплавов для снижения вложений драгметаллов в каталитическую систему.