

УДК 546.92:66.097.3

Рецензент:
Байрачний Б.І. — д.т.н., професор
Національного технічного університету
“Харківський політехнічний інститут”

О.Я. Лобойко — д.т.н., професор, зав. кафедри, Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут” (НТУ “ХПІ”)

Г.І. Гринь — д.т.н., професор, НТУ “ХПІ”

Л.Л. ТОВАЖНЯНСЬКИЙ — д.т.н., професор, НТУ “ХПІ”

Н.Б. Маркова — ст. наук. співроб., НТУ “ХПІ”

С.І. Авіна — к.т.н., ст. викладач, НТУ “ХПІ”

ПЛАТИНОЇДНИЙ КАТАЛІЗАТОР ОКИСНЕННЯ АМІАКУ. МЕХАНІЗМ УТВОРЕННЯ ТА УЛОВЛЮВАННЯ ВТРАТ

За результатами досліджень втрат та уловлювання платиноїдного каталізатора окиснення аміаку запропоновано механізм утворення таких втрат і фактори, що на нього впливають. Встановлено подвійний характер цих втрат, які утворюються за рахунок механічної та хімічної ерозії каталізатора. Аналіз відпрацьованих у промисловому контактному апараті поглинальних мас на основі кальцій(II) оксиду підтвердив запропонований механізм.

По результатам исследований потерь и улавливания платиноидного катализатора окисления аммиака предложены механизм образования таких потерь и факторы, которые на него влияют. Установлен двойственный характер этих потерь, которые образуются за счет механической и химической эрозии катализатора. Анализ отработанных в промышленном контактном аппарате поглотительных масс на основе оксида кальция(II) подтвердил предложенный механизм.

У виробництві нітратної кислоти під час контактного окиснення аміаку на платиноїдному сітчастому каталізаторі значна частина його в результаті ерозії, яка обумовлена високою температурою (~900 °С) та впливом лінійної швидкості аміачно-повітряної суміші (понад 7,5 м/с), виноситься разом з нітрозними газами і осідає на внутрішній поверхні використовуваного обладнання та в газопроводах. Питомі безповоротні втрати платиноїдного каталізатора в сучасних агрегатах виробництва нітратної кислоти складають у середньому 0,150–0,175 г/т- HNO_3 . Тому питання уловлювання каталізатора є дуже важливим для України, яка не має своїх ані родовищ, ані виробництв платиноїдів.

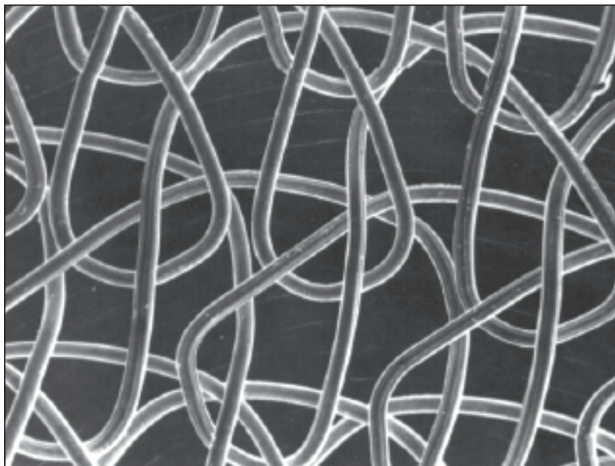
До теперішнього часу платиноїди уловлюються різноманітними фільтрами (сорбентами), які, як правило, встановлюються після контактного апарата в зоні температур нижче 250–280 °С. Ступінь уловлювання платиноїдів такими фільтрами дорівнює 30–40% від загальних втрат. Інша частина платиноїдного

каталізатора осідає на внутрішніх металевих поверхнях апаратів і в комунікаціях, із яких їх важко вилучати. Для більш повного уловлювання платиноїдів із нітрозного газу, що містить NO , NO_2 , H_2O , O_2 , N_2 , необхідно фільтри або сорбенти розміщувати безпосередньо в контактному апараті під каталізаторними сітками, тобто, у місці утворення цих втрат. Але для цього необхідно мати відповідні сорбенти і фільтри, які могли б працювати в області високих температур (900 °С) та в агресивному середовищі оксидів азоту. Для таких умов із численних експериментальних досліджень різноманітних хімічних сполук неорганічного характеру найкращим було визначено кальцій(II) оксид [1]. Приготовлені на його основі поглинальні маси (сорбенти) пройшли тривалі промислові випробування на хімічних підприємствах. Дослідження відпрацьованих у промислових умовах поглинальних мас (сорбентів) показали, що для створення кращої сорбційної здатності платиноїдів, що втрачаються, необхідно встановлення механізму утворення втрат і уловлювання платиноїдного каталізатора.

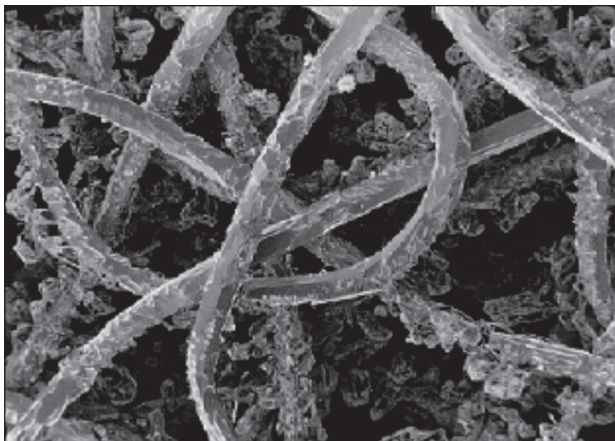
З часом роботи поверхня платиноїдного каталізатора поступово змінюється, спосте-

рігається різний ступінь готовності часточок Платини до механічного відщеплення [2]. На поверхні платиноїдних сіток з'являються численні проявлення ерозії (рис. 1), амплітуда якої досягає найбільшої величини приблизно після 2000 годин роботи каталізатора [3].

У силу цієї обставини каталітичний вплив платиноїдного каталізатора (поверхні дроту сіток) на окиснення аміаку знижується. До цього слід додати, що велику роль у процесі ерозії відіграє ступінь очищення повітря від домішок і, особливо, аміаку від дрібнодисперсного залізного пилу каталізатора його синтезу. Якщо аміак недостатньо очищується від нього (а повністю очистити його від дрібнодисперсних часточок заліза дуже проблематично), то швидкість руйнування і, отже, втрати платиноїдного каталізатора зростають. Це пов'язано з тим, що твердість, наприклад магнетиту і гематиту, за шкалою Мооса [4, 5] складає 5,5–6,75 одиниці, заліза — 4, тоді як Платини — лише 3,5. Усі ці фактори впливають на механізм утворення втрат і, як наслідок, дуже коштовний плати-



а



б

Рис. 1. Поверхня платиноїдного каталізатора: а — до початку його роботи; б — після 2000 годин роботи

ноїдний каталізатор безповоротно втрачається. Ймовірно, за лінійної швидкості на вході в контактний апарат окиснення аміаку близько 7,5 м/с аміачно-повітряна суміш, що містить сполуки заліза, потрапляючи на платиноїдний каталізатор з температурою близько 900 °С, викликає його механічну ерозію, що й обумовлює утворення втрат. Це один із аспектів механізму формування втрат каталізатора.

Другий аспект у цих дослідженнях полягав в аналізі відпрацьованих у промисловому контактному апараті поглинальних мас (сорбентів), що були виготовлені на основі кальцій оксиду, який добре уловлює платиноїди, що втрачаються. Такі маси завантажувались безпосередньо в контактний апарат у корзину із жаростійкої сталі, яка установлювалась під каталізаторні сітки. Маса, відпрацьована за різний проміжок часу в промисловому апараті, вивантажували і піддавали всебічним фізико-хімічним дослідженням з метою встановлення механізму утворення втрат каталізатора і їх уловлювання.

Проведений якісний аналіз на наявність Платини у відпрацьованій масі показав, що після розчинення її у хлоридній кислоті в нерозчиненому залишку-шламі (рис. 2) міститься набагато менше платиноїдів, ніж у фільтраті, що дозволяє зробити висновок про двоякий характер втрат.

Тобто, поверхня поглинальної маси адсорбує більшу частину Платини, яка, скоріш за все, до адсорбції знаходилась в пароподібному стані і мала окиснену поверхню, а також фізичні дрібнодисперсні часточки платиноїдів, які мають дуже незначні розміри.

Тому, з точки зору встановлення механізму утворення безповоротних втрат і уловлювання платиноїдного каталізатора, викликає інтерес проведення петрографічних, фазово-мінералогічних і рентгеноструктурних досліджень відпрацьованих зразків поглинальних

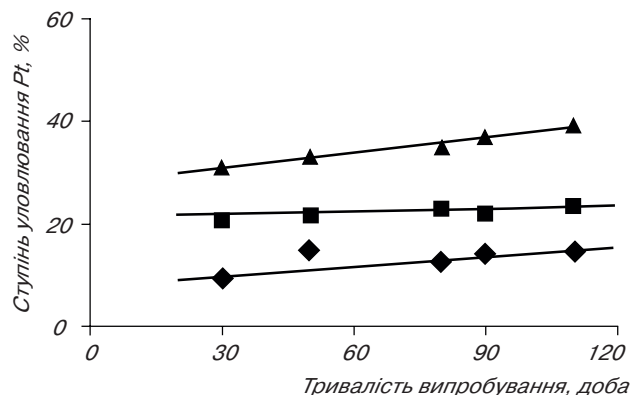


Рис. 2. Залежність ступеня уловлювання платиноїдів від тривалості випробування поглинальної маси (промислові випробування): \blacklozenge — у шламі; \blacksquare — у фільтраті; \blacktriangle — загальний вміст Pt

мас, що має велике значення для ефективного підбору відповідних поглиначів (сорбентів).

У разі дослідження під мікроскопом відпрацьованих у промисловому апараті гранул поглинальної маси можна легко переконатися, що на їх поверхні виникла суцільна полікомпонентна кірка новоутворень (рис. 3), яка має середню товщину близько 40–50 мкм.

На рис. 3 видно ізометричні зерна $Pt(NH_3)_2(NO_2)_3$, а також уламки Pt (темні плями) і зерна магнітної фракції. Проведений спектрографічний аналіз кірки в інтервалі хвиль 2000–3000 Å показав, що в зразку поряд з Платиною присутнє й залізо.

Проведені дослідження також показали, що більша частина речовин кірки в хлоридній кислоті розчиняється, набуваючи світло-бурого забарвлення, а в осад випадають уловлені масою частинки механічно відщепленої Платини, яка має металевий блиск.

Аналіз фільтрату після розчинення відпрацьованої поглинальної маси в хлоридній кислоті й осадження із розчину Платини у вигляді хлорплатинату за допомогою амоній хлориду, з наступним фільтруванням осаду, його сушкою та прожарюванням з отриманням платинової черні, ще раз підтверджує, що платиноїдний катализатор втрачається також і за рахунок хімічної ерозії.

В імерсійних препаратах під поляризаційним мікроскопом (рис. 4) чітко спостерігається наявність зернин магнітної фракції і окремих уламків Pt та подовжених пластинчастих і голчастих кристалів, що характеризуються зеленим забарвленням і середнім світлозаломленням у межах 1,785–1,799 з косим загасанням. Це дозволяє згідно з даними [6] віднести їх до нітрату Платини, що містить амоній $Pt(NH_3)_2(NO_2)_3$ і кристалізується в моноклінній сингонії.

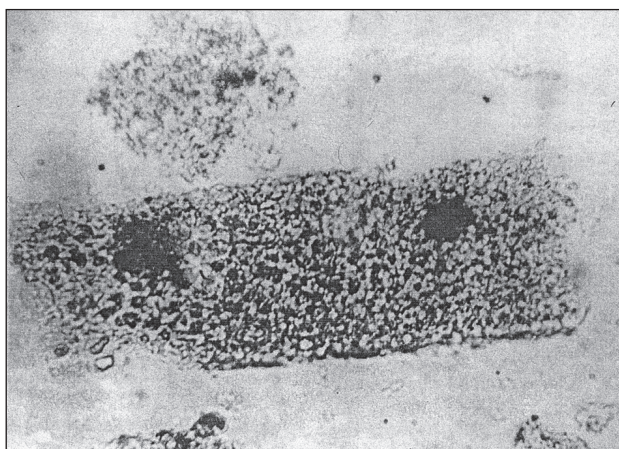
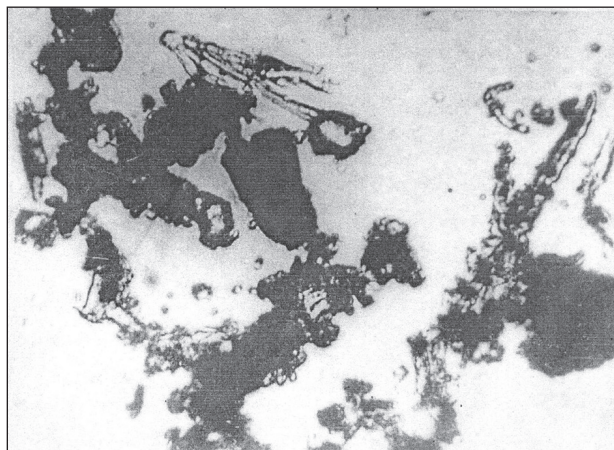


Рис. 3. Мікроструктура кірки новоутворень на гранулах (збільшення у 250 разів)



Збільшення у 250 разів

Рис. 4. Дані імерсійної мікроскопії

Згідно з даними Ремі [7] є підстава допустити також присутність нітратів Платини, що містять амоній у цис- і транс-формі, які знаходяться в метастабільному стані.

За результатами досліджень поперечного перерізу (зламу) відпрацьованої в контактному апараті гранули поглинальної маси можна констатувати, що лише поверхнева зона гранул бере активну участь у контактних процесах, тоді як основна маса (до 90%) фактично в процесі уловлювання не бере участі, що потребує розроблення сорбентів з розвиненою активною поверхнею і відповідною пористістю.

Під час дослідження нерозчинного у хлоридній кислоті залишку кірки встановлено наявність магнітної і немагнітної фракцій. Що стосується існування подвійних кисневих сполук типу $CaO \cdot PtO$ і $CaO \cdot PtO_2$, у вигляді самостійних фаз цим методом їх встановити не вдалося.

У зв'язку з цим слід зазначити, що хоча спорідненість Платини і кисню дуже мала, декілька оксидів Платини отримано й описано Нараї-Сабо [8].

Оксид Платини(II) PtO характеризується своєрідною атомною решіткою структурного типу В17. Оксид Платини(IV) PtO_2 утворює гексагональну шарувату решітку, тоді як кальцій(II) оксид (основа сорбенту, що уловлює платиноїди) завжди кристалізується в структурному типі NaCl (В1) з міжплощинною відстанню $d = 4,810 \text{ \AA}$. Ця обставина деякою мірою ускладнює утворення комплексу $CaO + PtO \rightarrow CaO \cdot PtO$.

Аналіз продуктів розчинення та осадження у відбитому світлі показав, що розмір зерен, які складають агрегат і характеризуються металевим блиском, знаходиться в межах часток від мікрону до 2 мкм. Зустрічаються також агрегати розміром 40–50 мкм, а іноді й більше. Усе це підтверджує подвійний характер втрат платиноїдного катализатора.

Був також виконаний рентгеноструктурний аналіз зеленої кірки новоутворень на рентгеновському дифрактометрі ДРОН-3М у випромінюванні залізного аноду в камері Дебая $d = 57,3$ мм. Проведене в попередньому аналізі якісне порівняння рентгенограм зразків свіжо-приготовленої (на основі СаО) та відпрацьованої маси показало, що основними складовими зеленої кірки відпрацьованої маси є фази, які не були зафіксовані в зразку свіжоприготовленої. Крім того, як видно із рентгенограм, лінії початкового зразка (СаО) суцільні, а на рентгенограмах “зеленого” зразка уздовж дебаєвського кільця чітко видно крапки, котрі свідчать про більш великі розміри зерен у цьому зразку.

Під час дослідження фазового складу за даними авторів [9, 10] були побудовані теоретичні рентгенограми для різних сполучень Са, Pt, Fe. Крім того, будувалися рентгенограми для PtO та Pt₃O₄, дані для яких відсутні у наведених авторів. Тому теоретичні рентгенограми для PtO будувалися на основі даних про міжплощинні відстані інтенсивності ліній PdO, оскільки їх структури співпадають за даними Пірсона [11], з урахуванням того, що розміри елементарної комірки PtO приблизно в 5,34/5,31 раза більші, ніж для PdO. Порівняння теоретичних рентгенограм з отриманою показало, що в досліджуваному зразку поглинальної маси присутні фази СаО, PtO, Fe₂O₃ (можливо присутній Паладій, оскільки, як зазначено вище, їх структури майже співпадають). Підтверджено також присутність металічної Платини. Крім указаних, у зразках знаходяться й інші фази сполук Платини, оскільки не всі лінії на рентгенограмі вдалось ідентифікувати, що не виключає присутність нітратних та амонійних сполучень Платини. Однак лінії Pt₃O₄ на рентгенограмі не знайдено.

Проведені дослідження показали наявність фази PtO, хоча, як зазначалось вище, спорідненість Платини і кисню дуже мала. Це дозволяє деякою мірою стверджувати, що в процесі окиснення аміаку на платиноїдному каталізаторі не останню роль відіграє окиснена Платина, що, у свою чергу, призводить до пошуку таких поглинальних мас, які з оксидами Платини, що випаровуються під час високотемпературного окиснення аміаку на платиноїдному каталізаторі,

утворювали б комплексні сполучення. Маса на основі кальцій оксиду відноситься саме до такого роду композиції.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Лобойко А.Я. Каталитические и массообменные процессы под давлением в технологии неорганических веществ / А.Я. Лобойко, В.В. Кутовой, А.С. Савенков [и др.] ; под. ред. А.Я. Лобойко. — Харьков : Основа, 1993. — 216 с.
2. Атрощенко В.И. Улавливание платиноидного катализатора, теряемого при окислении аммиака / В.И. Атрощенко, А.Я. Лобойко, Е.Г. Седашева, Л.В. Музыченко, Я.Г. Белик // Изв. вузов “Химия и химическая технология”. — 1974. — № 10. — С. 1587–1590.
3. Савенков А.С. Реакція окиснення аміаку. Втрата платиноїдного катализатора / А.С. Савенков, С.І. Авіна // Хімічна промисловість України. — 2010. — № 5. — С. 7–10.
4. Физико-химические свойства элементов. Справочник / под редакцией чл.-корр. АН УССР Г.В. Самсонова. — К. : Наукова думка, 1965. — 808 с.
5. Физико-химические свойства окислов. Справочник / под ред. чл.-корр. АН УССР Г.В. Самсонова. — К. : Metallurgiya, 1978. — 472 с.
6. Винчелл А.Н. Оптические свойства искусственных минералов / А.Н. Винчелл, Г.В. Винчелл ; пер. с англ. Н.Н. Курцевой и Н.Н. Овсянниковой ; [под ред. д.геол.-мин.н. В.В. Лапина]. — М. : Изд-во “Мир”, 1967. — 526 с.
7. Реми Г. Курс неорганической химии. Т. II / Г. Реми. — М. : Изд-во “Мир”, 1966. — 836 с.
8. Нараи-Сабо И. Неорганическая кристаллохимия / И. Нараи-Сабо. — Будапешт : Изд-во АН Венгрии, 1969. — 504 с.
9. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Л.И. Миркин. — М. : Изд-во “Физматлит”, 1961. — 863 с.
10. Brindley G.W. Index to the X-ray powder data file / G.W. Brindley. — ASTM Special Technical Publication, 48–E, 6, Philadelphia, 1958.
11. Pearson W.B. A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys / W.B. Pearson. — New York : Pergamon Press, 1958. — P. 129.

Стаття надійшла до редакції 16 січня
2016 року