

# 氨氧化催化系统的优化设计

刘晓红, 刘欣, 李志

(中海油太原贵金属有限公司, 太原 030006)

**摘要:** 针对现有二元、三元针织和平织铂催化剂存在铂耗高、铂用量大和成本高等问题, 通过对氨氧化催化剂系统细化分区, 科学合理配置贵金属量、合金比例和丝径, 综合考虑氨氧化反应影响因素, 设计最优化的双功效铂催化剂(DEC)系统。DEC系统的铂含量大大减少, 降低损耗40%~50%, 整体催化剂系统降低成本25%~35%。

**关键词:** 金属材料; 双功效铂催化剂; 氨氧化; 设计

**中图分类号:** TG146 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2014)02-0006-04

## The Optimum Design of Ammonia Oxidation Catalyst System

LIU Xiaohong, LIU Xin, LI Zhi

(China National Offshore Oil Taiyuan Precious Metals Co. Ltd., Taiyuan 030006, China)

**Abstract:** To solving the problems of high consumption of Pt, the large filling amount of Pt and high cost, an optimum DEC Pt catalyst system was designed by scientifically and reasonably determine the amounts of precious metals, the metal proportion in the alloy and the diameter of the wire, and also the influence factors on the ammonia oxidation reaction. Using the DEC catalyst system, the content of Pt was significantly reduced. The loss of Pt was reduced to 40%~50% and the cost in the whole catalyst system was reduced to 25%~30%.

**Key words:** metal materials; double effect platinum catalysts (DEC); ammonia oxidation; design

氨氧化法制硝酸铂催化剂, 经历了从纯铂到 Pt-(5~10)Rh 二元合金和 Pt-4Pd-3.5Rh、Pt-15Pd-3.5Rh-0.5Ru 三元、四元合金的发展<sup>[1]</sup>, 铂催化剂的编织方法也经过了由平织到纬向针织, 再到经向针织的发展转变, 与平织网和纬编网相比, 经向针织网具有较大比表面积, 较高的机械稳定性, 铂耗和铂用量有一定降低等优点, 但使用成本仍然很高。本文介绍了一种新的氨氧化催化系统的设计方法, 目前已在云南解化、河南晋开、金圣胡杨、金禾等十几家硝酸企业推广应用, 效果良好。该成果通过细化研究氨氧化催化系统各个反应层的氨氧化反应, 科学分区, 整体设计氨氧化催化系统的催化剂装填方案, 解决了现有铂基合金催化剂存在铂耗高、铂用量大和成本高等问题, 大大降低了催化剂原料成本和铂

损耗, 为客户提供更优的氨氧化催化剂(即双功效铂催化剂, DEC)系统。

## 1 DEC 系统设计原理

### 1.1 氨氧化反应催化剂区域分布

目前广泛使用的针织铂合金催化网每张网的化学成分都相同, 铂的使用量很大、成本较高。通过对二元针织铂催化网使用后表面形貌分析检测, 发现上层铂催化网利用率高, 依次往下铂催化网利用率逐渐减小, 反而白白贡献了损耗。

我们采用场发射扫描电镜(FESEM)在 500 倍条件下, 观察了经过 180 天氨氧化反应的二元铂催化网的表面形貌, 如图 1 所示。

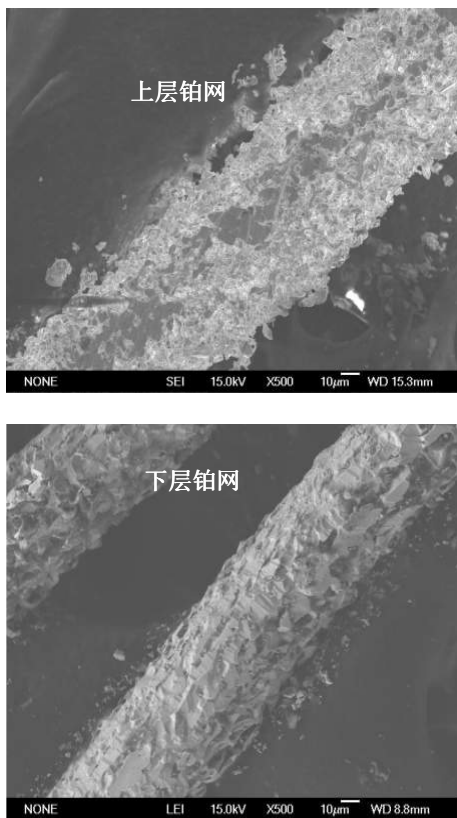


图 1 不同层铂催化网的场发射扫描电镜分析  
Fig.1 The FESEM analysis of different layers in the platinum catalytic gauze

由图 1 可见，上层铂催化网表面粗糙、疏松，损耗大，而下层铂催化网表面较光滑，损耗较小。铂催化网腐蚀程度的不同说明在氨氧化反应中不同层铂催化网的氨氧化贡献率不同。据此，我们对氨氧化反应系统中不同铂催化剂区域反应的特点进行深入研究。

氨气气流进入氨氧化反应系统后至上而下通过铂网，上面几层铂网催化剂最先接触氨气同时发生反应，而沿气流方向的下面几层催化剂后接触到氨气，这部分氨气实际上已经基本完成了化学反应，只有很少一部分氨气没有发生反应，没有发生反应的氨气在通过下面几层铂网催化剂时才发生反应。根据上述氨氧化化学反应的特点，我们将催化剂系统细化分区，氨氧化率达到 70%~80% 的反应区域所用的催化网称为主反应区催化网，氨氧化率达到 10%~25% 的反应区域所用的催化网称为次反应区催化网，氨氧化率达到 5%~10% 的反应区域所用的催化网称为补充反应区催化网，见表 1。通过细化分区，根据各个区域所担负的反应比例和整个系统的特点，进行贵金属配置和合金配比设计。

表 1 DEC 系统中的反应区域

Tab.1 The reaction zone in DEC system

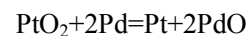
顺气流方向 氨氧化催化剂系统	催化作用贡献率/%
主反应区催化网	70~80
次反应区催化网	10~25
补充反应区催化网	5~10

### 1.2 各反应区催化网的贵金属配置

主反应区催化网所在的区域是化学反应的核心区域，起主要催化作用，所以催化合金中铂含量相对较大，以保证氨氧化率；次反应区催化网根据该区域所担负的反应比例和整个系统的特点适当发生变化，铂含量可适当减少，而起回收作用的钯相对增加；补充反应区催化网中的铂含量再次减少，钯含量增加至最大。与目前二元针织铂催化网相比，DEC 系统的装填方式使不同铂钯含量的催化网在整个氧化炉内分布符合氨氧化化学反应分布，整个氧化炉内铂的分配更具科学性和有效性。整体上使用的铂显著减少，催化剂成本大大降低<sup>[2]</sup>。

### 1.3 铂合金的配比与特性

根据铂钯固溶体的特性，DEC 系统中的次反应区催化网和补充反应区催化网分别采用一定的铂钯比例制成的特殊 DEC 合金丝，使其在氨氧化反应过程中既起催化剂的作用，又担负着主反应区催化网及次反应区催化网使用过程中铂的回收作用，吸附的氧化铂附着在次反应区催化网表面被还原成铂，发生如下主要化学反应<sup>[3-4]</sup>：



随着化学反应的进行，被还原的铂与原来铂网合金形成固溶体并起催化作用，如图 2 所示。

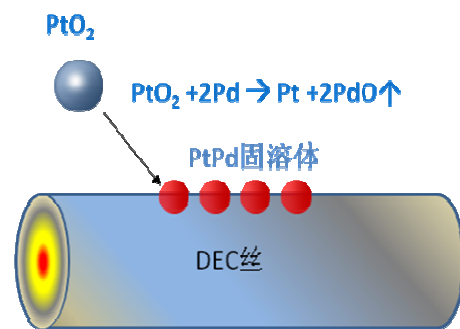


图 2 DEC 合金回收固溶再催化过程

Fig.2 The process of recovery, solid solution and re-catalysis for alloy in DEC

DEC 合金的特性使铂网可以将挥发损失的铂重新回收并得到利用, 让其继续发挥催化作用。随着使用时间的推移, 主反应区域催化网损耗的铂逐步增加, 催化活性和效率有所降低, 此时通过次反应区催化网特有的催化回收再催化的功效来弥补主反应区催化网的使用效果。

DEC 合金丝与吸附后还原的铂形成固溶体也相当于对自身起到了修补作用, 这样不仅降低了整个系统的铂损耗, 而且延长了铂网的使用寿命。

通过系统的优化设计后, DEC 系统大大减少了铂的装填量, 降低铂耗 40%~50%, 整体催化剂系统成本降低 25%~35%, DEC 系统更加高效、节能、环保。

#### 1.4 比表面积

根据氨氧化催化剂系统 3 个反应区域催化网所担负的反应比例(如表 1 所示), 为了保证主反应区催化网的氨氧化率, 适当增加其比表面积, 丝径与 0.076 mm 标准丝径比为(1.05~1.20):1; 次反应区和补充反应区由于担负的反应比例较小, 适当减小丝径, 采用丝径与 0.076 mm 标准丝径比为(0.72~1.05):1, 减少贵金属用量, 降低成本<sup>[5]</sup>, 但是, 设计同时要考虑网的强度, 减少损耗。

表 2 DEC 的物理参数

Tab.2 Physical parameters of DEC

PtRh7 类型	比表面积/(m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> )	自由空间百分率/%
0.076 mm 平织	1.527	54.78
0.076 mm 针织	1.578	80.26
0.06 mm 针织	1.246	84.42

#### 1.5 氧化率与接触反应时间

氨的氧化率除与铂网活性和接触温度有关外, 还与接触反应时间密切相关。接触反应时间的长短直接决定反应物的转化率以及产物分布。因为氨氧化的总速度是外扩散控制, 减小接触时间, 有利于氨向铂网表面扩散, 能加速反应即生产强度大, 但接触时间过长, 会降低氨氧化转化率, 接触时间太长, 又会增加副反应的发生, 导致转化率下降<sup>[6]</sup>。

氨氧化反应在一定时间范围内, 氧化率与接触反应时间呈线性关系。接触反应时间与操作条件温度、压力、流量、流速等和铂催化剂系统参数比表面积、自由空间、铂网层数、编织方法、丝径等紧

密相关。接触时间与铂网面积, 铂网自由空间、丝径、网层数和压力成正比, 而与气体流速和操作温度成反比。

当铂网自由空间和丝径一定时, 接触时间与铂网的截面积、铂网层数、操作压力成正比, 与氨空混合气的处理量及操作温度成反比。在其他条件不变时, 增加氨空混合气的处理量可适当降低接触反应时间, 提高氨氧化处理量, 增加硝酸产量。

常压条件下接触反应时间约为 $10^{-4}$ 秒, 加压下反应温度升高, 铂网前区域温度也升高, 为避免氨过早分解就需要增大气流速度。一般适宜的接触时间不随氧化工艺的不同而改变, 所以此时应增加铂网层数<sup>[6-7]</sup>。

DEC 软件根据氧化系统工艺条件, 确定适宜的接触反应时间, 通过综合氨氧化因素进行研究, 设计 DEC 系统各层铂网装填量、合金配比、丝径、层数等, 保证良好氧化率的前提下, 降低损耗, 保持系统运行稳定, 达到氨氧化反应最佳工艺设计。

## 2 DEC 系统运行结果分析

DEC 系统在 27 万吨双加压硝酸机组运行 5700 h (238 天), 周期产酸 226271 吨(100%硝酸), 氧化率大于 96%, 铂耗小于 70 mg/t。

采用场发射扫描电镜观察上述机组 DEC 使用后各反应区域催化网的表面形貌, 如图 3~5 所示。发现各反应区催化网运行结果完全符合 DEC 设计原理, 氧化效率良好, 系统运行稳定。

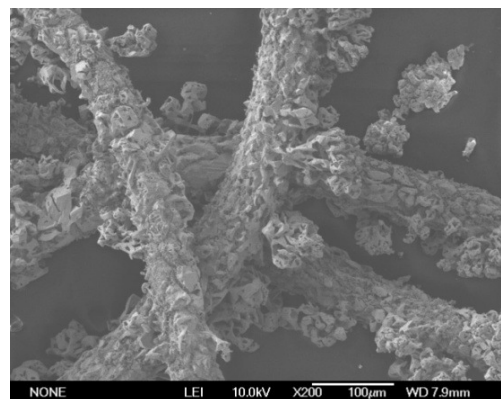


图 3 主反应区丝材的表面形貌

Fig.3 The surface morphology of wire in the main reaction zone

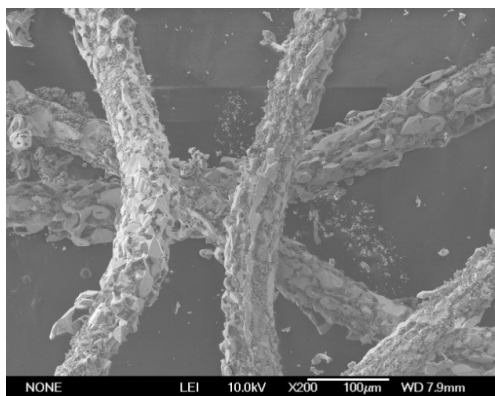


图 4 次反应区丝材的表面形貌

Fig.4 The surface morphology of wire  
in the sub reaction zone

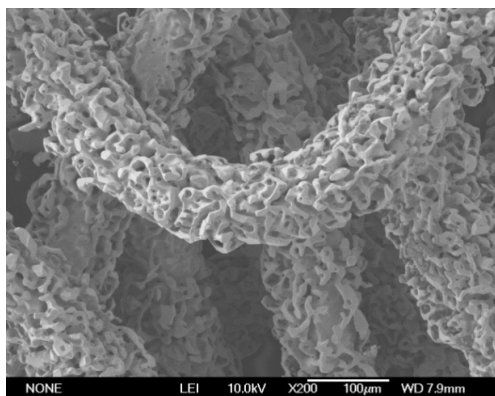


图 5 补充反应区丝材的表面形貌

Fig.5 The surface morphology of wire  
in the supplement reaction zone

### 3 结论

通过对氨氧化催化剂系统细化分区, 科学配置贵金属用量, 并通过调整合金比例和比表面积, 利用接触反应时间参数控制, 设计达到最优化的 DEC 系统。与普通二元针织催化剂相比, DEC 系统整体贵金属用量有所减少, 大大减少了铂含量, 降低损耗 40%~50%, 整体 DEC 系统降低成本 25%~35%。

### 参考文献:

- [1] 宁远涛. 硝酸工业氨氧化反应铂合金催化网的百年发展: I. 氨氧化铂合金催化网的发展和某些技术进步[J]. 贵金属, 2008, 29(3): 60-65.  
Ning Y. The centennial development of platinum alloy catalytic gauze for ammonia oxidation in nitric acid plants: I. Development of platinum alloy catalytic gauze and some technological improvements[J]. Precious Metals, 2008, 29(3): 60-65.
- [2] 宁远涛, 杨正芬. Pt 合金氨氧化催化剂的结构和性能[J]. 贵金属, 2011, 32(1): 7-12.  
Ning Y, Yang Z. Structure and performances of platinum-based alloys as ammonia oxidation catalysts[J]. Precious Metals, 2011, 32(1): 7-12.
- [3] 宁远涛. 硝酸工业氨氧化反应铂合金催化网的百年发展: II. 氨氧化铂合金催化网的性质, 表面状态和结构再造[J]. 贵金属, 2008, 29(4): 41-46.  
Ning Y. The centennial development of platinum alloy catalytic gauzes for ammonia oxidation in nitric acid plants: II. Performances, main species and reconstruction of platinum alloy catalytic gauze[J]. Precious Metals, 2008, 29(4): 41-46.
- [4] 宁远涛, 杨正芬. 在大气-氨混合气氛中 Pt, Pd 和 Ni 的腐蚀[J]. 贵金属, 2011, 32(3): 7-12.  
Ning Y, Yang Z. Oxidation etching of Pt, Pd and Ni in air-NH<sub>3</sub> gas mixture[J]. Precious Metals, 2011, 32(3): 7-12.
- [5] 姚梓均. 无机物工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 1981.
- [6] 曾祥根. 硝酸生产中氨氧化接触时间的计算及确定原则[J]. 化肥设计, 2006, 44(2): 12-14.  
Zeng X. Calculation and determination principle of contact time for oxidation of ammonia with nitric acid[J]. Chemical Fertilizer Design, 2006, 44(2): 12-14.
- [7] 吴小冬, 傅稚俊, 刘兰, 等. 氨氧化反应接触时间公式推导及应用[J]. 中氮肥, 2011(6): 26-28.