

氨氧化用铂合金催化网技术进展

黎玉盛, 谢宏潮*, 巫小飞, 秦庆彦, 吴 霏, 张国权
(贵研铂业股份有限公司, 昆明 650106)

摘要: 随着我国化工、材料行业的不断发展, 使得对氨氧化用铂合金贵金属催化网技术的要求也越来越高。介绍了铂合金催化网应用状况、铂合金技术发展状况、各种技术的优缺点及铂合金催化网未来发展方向。

关键词: 硝酸; 氢氰酸; 己内酰胺; 铂合金; 双功效; 针织催化网; 技术进展

中图分类号: TG146.3, TQ111.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2016)S1-0019-04

Technology Progress of Platinum Alloy Catalytic Gauze for Ammoxidation

LI Yusheng, XIE Hongchao*, WU Xiaofei, QIN Qinyan, WU Fei, ZHANG Guoquan
(Sino-Platinum Metals Co. Ltd., Kunming, 650106, China)

Abstract: With the development of chemical and material industry in China, more demanding is required for precious metals alloy catalytic gauze for ammoxidation. The applications, technology development, comparison of advantages for platinum metals alloy catalytic gauze were introduced, and the development direction was prospected.

Key words: nitric acid; hydrocyanic acid; caprolactam; platinum alloy; double effect; knitting catalytic gauze; technical progress

硝酸、氢氰酸、己内酰胺等化工原料在国民经济中有着重要的意义^[1]。铂合金催化网是制备这些化工品不可缺少的催化剂, 世界各国均采用铂系催化剂制备该类产品。目前, 我国仅硝酸的年产能已超过 2000 万吨, 铂合金催化网年需求量已达 10t 以上^[2]。

铂合金催化网国外主要生产厂商有: 英国 JohnsonMatthey 公司、美国 Engelhard 公司、德国 Degussa 与 Heraeus 公司、法国 CLAL 公司、日本田中贵金属公司、俄罗斯非金属加工厂等; 国内主要生产厂商有: 贵研铂业股份有限公司、中海油太原贵金属供销公司、太原华贵金属公司、上海贺利士, 上海派特贵金属公司等。本文对铂合金催化网的技术进展作综述评论。

1 铂合金催化网的应用状况

1.1 硝酸工业用铂网催化剂

100 多年前, W. Ostwald 发明了利用氨氧化法制备硝酸的技术, 使得硝酸生产实现了工业化。百年来硝酸工业已经取得了重大的技术进步, 但技术基础仍然是以铂合金作为催化剂的氨氧化法, 采用的催化剂到目前为止也没有革命性的变化, 仍然是采用以 Pt 为主要材料的方式^[3]。其变化仅在于从最初的纯铂发展到现在的铂合金系催化剂, 如 Pt-10Rh、Pt-8Rh、Pt-7Rh、Pt-5Rh、Pt-4Pd-3.5Rh 等。

硝酸是化学工业重要的基础原料, 产量仅次于硫酸^[4]。硝酸在化工行业上有着广泛的用途, 主要

收稿日期: 2016-03-11

基金项目: 云南省工信委财政补贴专项。

第一作者: 黎玉盛, 男, 工程师, 研究方向: 贵金属催化网研发与生产。E-mail: lys@ipm.com.cn

*通讯作者: 谢宏潮, 男, 高级工程师, 研究方向: 贵金属功能材料的研发。E-mail: xiehc@ipm.com.cn

用于生产硝基复合肥、工业硝铵、己二酸、硝酸钾、硝酸钙、硝基苯、三硝基甲苯(TNT)、甲苯二异氰酸酯(TDI)、染料中间体增进剂、硝基纤维、军工用品等等。在氨氧化制硝酸工业生产中,铂耗约占硝酸生产成本的 5%~8%,是仅次于原料氨的第二大原材料费用,对硝酸生产成本有着重要的影响^[5-6]。

1.2 氢氰酸生产用铂合金催化网

氰化氢(HCN)亦名(无水)氢氰酸,是一种剧毒化学品,在常温常压下极易扩散。氢氰酸用途极为广泛,可以用于制造尼龙,杀虫剂、丙烯腈和丙烯酸树脂,金银铜等的电镀,金银等的采矿业,制药,灭鼠药,有机合成,等离子蚀刻等等。2010 年,全球氢氰酸生产产能约 220 万吨,且每年以 1%~1.5% 的速度递增,其中 74%运用直接法(Andrussow, 又称安氏法)制备^[7-8]。

安氏法制备氢氰酸,是由 Andrussow 于 1930 年发明,采用的主要原料是甲烷、氨气和氧气,故又叫甲烷氨氧化法。它是 1950 年代形成的工业生产方法,是生产氢氰酸的最主要方法。该法在常压、1150±20℃的条件下,将原料混合气通入由铂铑合金催化网进行氨氧化反应,得到产物 HCN。此法的氨转化率一般为 60%~70%。为保证产率,生产过程要求较高温度和较短时间使反应速度达到平衡^[7]。该方法是国内氢氰酸行业采用最普遍的工艺方法,目前主要使用的催化网有合金牌号: Pt-10Rh、Pt-4Pd-3.5Rh, 每年铂合金催化网用量在 1 t 左右。

1.3 己内酰胺生产用铂合金催化网

己内酰胺是 ϵ -氨基己酸($\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$)分子内缩水而成的内酰胺, 又称 ϵ -己内酰胺, 是一种重要的有机化工原料, 是生产尼龙-6 纤维(即锦纶)和尼龙-6 工程塑料的单体, 可生产尼龙塑料、纤维、及 L-赖氨酸等下游产品。它常温下为白色晶体或结晶性粉末, 受热时起聚合反应, 遇火能燃烧^[9]。

在生产己内酰胺的中间工艺, 制备亚硝基硫酸过程中, 必须使用铂铑合金催化网进行氨氧化, 该法使用的催化网主要合金牌号有: Pt-10Rh、Pt-8Rh、Pt-7Rh、Pt-5Rh5 等, 每年的铂合金催化网的使用量为 1 t 左右。

2 铂合金催化网的技术发展

2.1 催化网合金成分的发展

在 Ostwald 氨氧化法中, 铂是首选催化剂。纯铂虽具有优良的催化性能、化学稳定性和高温抗氧

化性能, 但机械强度较差, 铂颗粒很容易氧化以 PtO 的形式被气体带走, 铂耗较高, 因而人们不断研发机械强度高、且活性比纯铂高的铂合金满足生产需求, 铂合金催化剂成分开始向多元化方向发展^[10]。在氨氧化过程中, 氨氧化率、选择性、铂耗及使用寿命是衡量铂网催化特性的主要指标, 它们与高温强度、抗蠕变性能及抗毒化能力一起成为铂网应用效果的检验参数^[1]。

催化网发展之初使用纯铂, 但由于纯铂强度低, 使用经济性不佳, 于是开发了 PtIr 和 PtPd 合金。上世纪 40 年代研制出 PtRh 合金, 50 年代, 前苏联开发出 Pt-4Pd-3.5Rh 和 Pt-15Pd-3.5Rh-0.5Ru 催化合金, 得到了工业运用。1980 年代后, 西方国家也开发了 PtPdRh 系列催化合金, 如 Pt-5Pd-5Rh 合金、高 Pd 合金如(45~55)Pt-(30~40)Pd-(5~7)Rh 合金等。1990 年代, 为节约我国短缺的铂族金属资源, 昆明贵金属研究所开发了以稀土金属(RE)改性的增强型和节铂型 PtPdRh 催化合金并进行了工业应用, 并获得了中国发明专利^[3-11]。

目前, 我国用于氨氧化催化合金的主要有: PtRh 系、PtRhRE 系、PtPdRh 系和 PtPdRhRE 系合金。100 多年来, 硝酸工业铂催化合金经历了从纯铂到 PtRh 二元合金再到 PtPdRh、PtPdRhRu 和 PtPdRhRE 多元合金的发展, 其目的在于不断改进铂基催化合金的氨氧化催化活性和其它性能的同时, 合理的利用铂族金属资源, 降低铂合金催化网成本和硝酸生产成本^[3-10]。贵研铂业股份有限公司还开发的 PtRhRE 系、PtPdRh 系增强型催化合金现已在氢氰酸生产中得到应用, 在保证转化率的同时, 寿命达到 200 天以上, 取得良好的效果。

2.2 催化网编织工艺的改进

铂合金具有较好的机械强度和加工性能, 为尽量节约铂铑合金的使用量且获得最大的合金表面积, 满足铂铑合金在 850~1200℃的使用强度, 工业上都把铂铑合金加工成 0.06~0.09 mm 的细丝, 通过金属网编织设备加工成网状结构, 这种网状形式尽可能地增大反应表面积和促进反应气流的流通, 使原料气体得到充分的反应并转化为所需产物。

我国氨氧化制硝酸工业生产装置在九十年代以前大多数用铂合金三元平织网(Weaving), 铂合金通过经纬纱以一上一下(One over one under)的方式进行编织, 是最常见、最简单的一种编织方法, 单根丝经纬交错叠加, 网孔是正方形形状, 平织法催化网透气性较好。一般情况, 平织催化网为 0.09 mm

丝编织的 80 目 1024 孔/cm² 的金属网眼布, 属于二维均匀结构。这种网加工和安装方便, 网孔均匀性较好, 但易撕裂, 寿命较短, 对杂质较敏感, 抗中毒能力差, 且丝与丝相叠的结构, 阴影效应一定程度上减少分催化表面积, 在高压下氧化炉阻力较大, 影响生产产量。双加压氧化炉又会造成气阻较大, 引起气体压降^[12]。

1990 年代初, 英国 Johnson Matthey 公司率先报道了针织(knitting)催化网。国内铂网加工企业先后引进和开发了针织结构催化网技术, 用于加工生产铂铑二元针织网。针织网又分为纬编针织和经编针织两种。纬编针织网是用纬编针织机编织, 将纱线由纬向喂入针织机的工作针上, 使纱线顺序地弯曲线成圈, 并相互穿套而形成的圆筒形或平幅形针织结构, 特点是网丝呈曲线型, 弹性好, 阴影效应小, 使表面积得到充分利用。经编针织网是由一组或几组经纱在经编针织机上同时编织成圈、相互串套而成的网, 一组经纱的每根纱线在一个线圈横列中只形成一个或两个线圈, 然后在下一横列中再形成线圈。由一根纱线形成的线圈沿着针织网的经向配置。特点为经向闭环, 合金丝横穿环内, 形成自紧结, 不会发生脱丝现象, 弹性良好, 特别适合于中、高压下使用。经编针织网织法比较复杂, 但效果比纬向型针织网好。针织网属于三维结构, 相比二维结构的平织网有以下优点: 1) 氧化率高; 2) 氧化铑的形成量小, 催化活性高; 3) 活性表面积大; 4) 抗热冲击能力强; 5) 抵抗撕裂强度高; 6) 铂耗低; 7) 使用寿命长; 8) 工序少, 生产灵活; 9) 加工效率高^[1]。

近年来, 贵研铂业股份有限公司开始在经向型针织网上进一步探索和研究, 开发出了新型铂铑合金多层立体催化网, 并已在工业上得到推广应用。该催化网根据金属催化原理及化学反应特点进行设计, 突破传统的各种金属网技术, 采用特殊的加工设备进行制备。适用于硝酸、氢氰酸和己内酰胺的生产, 可用于可常压、中压、高压等各种炉型。该催化网具有以下特点: 1) 金属有效催化表面积大, 提高金属与气体的接触面积, 从而提高催化效率和性能, 可提高日产量; 2) 特殊的组织结构, 增加催化网了高温强度、网型稳定性, 不易发生撕裂、变形, 运行稳定、可靠; 3) 特殊的编织结构, 减少铂网对气流的阻碍作用。避免反应炉发生喘振现象和安全事故, 同时降低高温气流对金属的冲刷作用, 降低贵金属的损耗; 4) 在同比产酸量情况下可适当

降低单炉铂网装填量, 为客户节约资金投入; 5) 在同样的工况条件下, 优良的催化活性得到提升, 可适当延长使用寿命; 6) 适用范围广, 可用于硝酸生产的常压、中压、高压等各种炉型, 也可用于氢氰酸(反应温度 1100℃)和己内酰胺的生产; 7) 抗冲击性好, 可经多次停开车冲击, 催化网性能不会明显降低。

2.3 铂网直接成圆编织技术

国内圆型铂网生产工艺是先编织成方形网再裁剪焊接为氧化炉圆形网, 网加工成品率只能到 70% 左右, 剩余 30% 左右的编织态铂合金催化网须回炉重新加工, 造成很大的浪费, 增加产品成本。德国某公司开发金属网编织机, 可直接编织圆形的金属网。该技术贵金属网编织产品成品率可达 98%, 贵金属利用率高, 贵金属投入少、金属网加工成本低。

2.4 铂合金催化网组合技术

铂合金由于价值太高, 决定了催化网低铂化的发展趋势, 目前国内开发了套网, 如贵研铂业股份有限公司的 SMC 网、贺利氏的 FTC 网, 中海油太原贵金属供销公司的 DEC 网等, 该网在保证催化性能不变的情况下, 贵金属的吨酸损耗由 120 mg/t 降低到了 80 mg/t, 且贵金属单炉装填量在原来传统催化网基础上至少可以减少 20%, 大幅节约客户的资金投入。现已广泛应用于工业生产, 受到客户的青睐。预计未来中高压炉市场将被套网占据。

3 铂合金催化剂网未来发展方向

3.1 载体催化网材料的探索

铂网催化剂通常不用载体, 但为了进一步减少 Pt、Rh 用量, 降低成本, 提高效益, 载体上浸铂工艺技术得到了很大发展, 用作载体的材料有 MgO、Al₂O₃、TiO₂、SiO₂、ZrO₂、V₂O₅ 等。荷兰用镍网作载体, 在其上喷镀一层 2~3 μm 的 Au, 金膜上再载铂, 可节约大量的铂, 并改善催化网的性能, 金膜还可以增强 Pt 与镍网的结合力。波兰在 Pt-10Rh 网上载 SiO₂、Al₂O₃、CeO₂、TiO₂、B₂O₃ 等后, 再用 H₂PtCl₆ 浸渍做成催化网。有工厂曾推出用 49.6% MgO、31.7% Zr、8.5% Ni、8.6% SiO₂、0.5% V₂O₅ 作载体并载 0.7% Pt 的网与 Pt-Rh 网配合使用, 与全部用 Pt-Rh 网比较, 可节省 50% 的 Pt-Rh 材料。还有人用 31.7% ZrO₂、49.6% MgO 为载体, 8.5% NiO、0.9% V₂O₅ 和 0.7% Pt 为活性组分, 混合成型烧结后作为流化床载铂催化剂, 处理氨能力比铂网

大。Engelhard 公司在铂网上喷涂一层大于 3 g/m^2 的可热分解的含铂溶液作为氨氧化催化剂, 同样取得了较好的效果。但载体催化网方面的探索, 未见大规模应用于实际生产^[1-10]。

3.2 非铂催化网材料的开发

由于贵金属铂、铑储量稀少, 价格昂贵, 各国科研工作者一直在寻求低廉的非铂催化网材料。非铂系催化剂的研究主要集中于铁系和钴系的范围。此类催化剂价廉易得, 但活性很容易降低, 活性温度范围较窄, 催化剂不容易点着, 因此尚未能在工业规模的生产上采用。波兰用 Pd、Au 完全取代铂, 开发了 Pd-6Rh-6Au 催化剂网, 活性及寿命与 Pt-10Rh 相当。美国研制开发的组分为 Fe-Co 氧化物的催化剂, 高压使用寿命可达 1 年, 转化率稳定在 93%~94%, 成本可降低 38%, 但易受硫中毒。Engelhard 公司用 75%~78% Ni、12%~15% Cr、6%~9% Fe、1% Mn、0.5% Si 和 0.5% Cu 的合金, 拉制成 0.28 mm 细丝, 再压成 6 mm 厚填料和铂网配套使用, 可少用 50% 以上的铂网, 德国、捷克、前苏联在这方面也有成功的尝试。国内湖北部分厂家已在尝试使用类似的非铂催化剂, 据介绍, 使用效果良好, 大幅降低了贵金属使用成本^[1]。

3.3 功能优化组合-双功效催化网

近几年, 为了进一步降低贵金属装填量, 减少催化网使用企业的贵金属资金占用, 催化网生产企业贵研铂业股份有限公司、上海贺利氏、中海油太原供应站等先后开发了 SMC、FTC、DEC 等双功效套网技术, 双功效套网同时具有催化功能和在线回收贵金属功能, 在保证催化性能不低于传统催化网的同时, 可降低 20%~30% 的贵金属装填量。它根据催化反应原理和氨氧化反应特点进行设计, 使每层催化网贵金属含量都不同, 含量成梯度分布。充分利用贵金属的不同特性。现已大规模运用于硝酸双

加压氧化炉。这些技术的应用虽然在催化+回收兼顾上取得了一定的突破, 但还有进一步完善的空间, 也是未来铂合金催化网行业一个重要方向。

参考文献:

- [1] 毛丽萍. 硝酸工业用氨氧化反应催化剂的技术进展[J]. 科技信息, 2009(1): 44-66.
- [2] 孙立辉, 刘文利. 中国双加压硝酸装置概况[C]//全国硝酸硝酸盐工作委员会. 第九届全国硝酸硝酸盐技术交流会论文资料集, 青岛: 第九届全国硝酸硝酸盐技术交流会, 2014: 6-7.
- [3] 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(2): 60-64.
- [4] 周启红, 邓良键, 陈锦. 直硝法和双加压间硝法生产浓硝酸对比分析[J]. 氮肥技术, 2006, 27(3): 36-40.
- [5] 王汝祖, 方建林. 铂金网催化剂在氨氧化制硝酸中的优化应用[J]. 甘肃科技, 2008, 24(8): 40-41.
- [6] 贺小塘, 赵雨, 王欢, 等. 铂族金属催化网在硝酸工业中的应用[J]. 贵金属, 2014, 35(S1): 158-162.
- [7] 赵随民. 合成氢氰酸技术研究进展[J]. 科技情报开发与经济, 2008, 18(9): 105-106.
- [8] 程静, 邱玉辉. 基于 GA-NN 的复杂工艺生产过程多目标优化研究[J]. 计算机科学, 2012, 39(1): 215-218.
- [9] 汪家铭. 己内酰胺生产现状及发展建议[J]. 精细化工原料及中间体, 2011(11): 37-41.
- [10] 赛兴鹏. 硝酸工业用铂合金催化网材料的技术进展[J]. 化工进展, 2001, 20(10): 21-24.
- [11] 梁学博, 李雪平, 刘志辉. 硝酸合成中铂催化剂的选择及有关问题探析[J]. 河南化工, 2012(21): 50-53.
- [12] 王汝祖, 方建林. 铂金网催化剂在氨氧化制硝酸中的优化应用[J]. 甘肃科技, 2008, 24(8): 40-41.