

Mgr inż. Jarosław Pura

Badanie mikrostruktury i właściwości pakietów siatek katalitycznych stosowanych w procesie utleniania amoniaku

Streszczenie

Przemysł azotowy stanowi jedną z kluczowych gałęzi gospodarki i na nim w znacznym stopniu oparte jest współczesne wysokowydajne rolnictwo. Stosowanie związków na bazie azotu niesie za sobą szereg korzyści zarówno gospodarczych jak i środowiskowych. Kluczowym etapem pozyskiwania związków azotowych jest utlenianie amoniaku z wykorzystaniem katalizatorów z metali szlachetnych. Katalizatory tego typu mają najczęściej postać pakietów kilkunastu siatek zbudowanych z drutów o bardzo małej średnicy – około 80 μm . Typowy pakiet katalityczny składa się z siatek katalitycznych (na bazie stopów platyny) oraz z siatek katalityczno-wychwytyjących (na bazie stopów palladu). Stosowanie tych drugich znacząco ogranicza straty platyny jakie towarzyszą procesowi utleniania amoniaku. Od sprawności i trwałości całego pakietu katalitycznego w trakcie wielomiesięcznej eksploatacji, w dużej mierze zależą koszty całego procesu. Zasadne zatem jest dążenie do jak najlepszego zrozumienia procesów zachodzących w materiale katalizatora, w wyniku długotrwałej ekspozycji na wysoką temperaturę (powyżej 1173 K), ciśnienie i zjawiska towarzyszące utlenianiu.

Przedłożona praca dotyczy zjawisk zachodzących w pakietach katalitycznych, stosowanych w przemysłowych instalacjach produkcji kwasu azotowego, a dokładniej w procesie utleniania amoniaku z zastosowaniem katalizatorów platynowych. Opisywane w rozprawie zjawiska mają duże znaczenie z punktu widzenia wydajności procesu utleniania amoniaku, a zwłaszcza ekonomicznego wykorzystania katalizatora.

W pracy przedstawiono dwa powiązane ze sobą wątki badawcze. Pierwszy z nich dotyczył materiałowego aspektu przemian zachodzących w pakietach katalitycznych, w trakcie długotrwałej eksploatacji. Opisywane zostały m.in procesy uwalniania i resorpcji metali szlachetnych na powierzchni katalizatora i towarzyszące tym zjawiskom zmiany morfologii. W perspektywie wielomiesięcznej eksploatacji, zmiany te prowadzą do degradacji katalizatora,

która pod koniec okresu eksploatacji objawia się spadkiem wydajności procesu i wzmożoną utratą metali szlachetnych. Przedstawiono opisy zmian morfologii siatek katalitycznych i katalityczno-wychwytyjących w zależności od położenia (kolejności) w pakiecie, kierunku przepływu gazów i miejsca w przykładowym reaktorze utleniania amoniaku. Badania te wykazały, że procesy przebudowy powierzchni zachodzą z różną intensywnością i niekiedy mają zróżnicowany charakter, objawiający się najczęściej zmianami topografii powierzchni i składu chemicznego drutów.

W dalszym etapie prac porównano sposób i intensywność procesów degradacji katalizatorów w zależności od parametrów utleniania amoniaku, takich jak temperatura, ciśnienie czy intensywność dostarczania substratów reakcji. Zagadnienie to zrealizowano poprzez analizę materiałową siatek katalitycznych pochodzących z trzech przemysłowych reaktorów utleniania amoniaku. Zaobserwowano wpływ podstawowych parametrów procesu zarówno na sposób przebudowy powierzchni drutów katalitycznych jak i katalityczno-wychwytyjących.

Opis procesów degradacji katalizatora uzupełniono o analizę siatek po okresie eksploatacji znacząco krótszym niż cała sześciomiesięczna kampania. Próbkę po około 1 miesiącu pracy poddano analizie, która wskazała znaczną dynamikę procesów przebudowy powierzchni pakietu katalitycznego, już na wczesnych etapach eksploatacji.

Uzyskane wyniki posłużyły do sformułowania modelowego opisu zjawisk zachodzących na powierzchni siatek katalitycznych, a także stanowiły punkt wyjścia do drugiej części pracy, w której przedstawiono koncepcję wytwarzania nowego typu katalizatora o układzie gradientowym. Zaproponowany katalizator ma tę samą formę siatki, ale utkany (ew. udziany) jest z drutu o budowie płaszcz-rdzeń, w którym materiał zewnętrznej warstwy różni się pod względem składu chemicznego od materiału wewnątrz drutu. Ocenę możliwości zastosowania tego typu drutów zrealizowano poprzez zaprojektowanie procesu technologicznego, wykorzystującego metalurgię proszków oraz wieloetapową przeróbkę plastyczną, zakładając jednocześnie wykorzystanie w jak największym stopniu standardowej technologii wytwarzania drutów. Przeprowadzono analizę materiałową półproduktów na różnych etapach wytwarzania drutu o budowie płaszcz-rdzeń. Głównym efektem realizacji tego zagadnienia było poddanie eksperymentalnych siatek z drutów typu płaszcz-rdzeń próbnej eksploatacji w przemysłowym reaktorze utleniania amoniaku, w rzeczywistych warunkach pracy.

W pracy postawiono dwa cele badań:

1. Analiza procesów degradacji pakietów katalitycznych stosowanych w procesie utleniania amoniaku,
2. Ocena możliwości zastosowania drutów rdzeniowych w pakietach siatek katalitycznych stosowanych w przemysłowym procesie utleniania amoniaku.

Pracę zrealizowano we ścisłej współpracy z partnerem przemysłowym – Mennicą - Metale S.A. Praca była realizowana w ramach projektu POIG.01.01.02-00-015/09-00, ZAMAT „Zaawansowane materiały i technologie ich wytwarzania” realizowanego w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka

Słowa kluczowe: platyna, metale szlachetne, kataliza, utlenianie amoniaku, nawozy sztuczne, katalizatory gradientowe

Abstract

The nitrogen industry is one of the key sectors of the economy and modern, high-efficiency agriculture is largely based on it. The use of nitrogen-based compounds brings a number of economic and environmental benefits. The key stage in obtaining nitrogen compounds is the oxidation of ammonia using noble metal catalysts. Catalysts of this type are most often in the form of packages of gauzes, made of wires of very small diameter - about 80 μm . A typical catalytic package consists of catalytic gauzes (made of platinum alloys) and catalytic-capture gauzes (made of palladium alloys). The use of the catalytic-capture gauzes significantly reduces platinum losses that accompanies the ammonia oxidation process. The costs of the entire process largely depend on the efficiency and durability of the entire catalytic package over many months of operation. Therefore, it is reasonable to strive for the best possible understanding of the processes occurring in the catalyst material, that are the results of long-term exposure to high temperature (above 1173 K), pressure and all other phenomena accompanying oxidation process.

The presented work describes phenomena occurring in noble metal catalytic packages used in the ammonia oxidation process. These phenomena are important in terms of efficiency, especially economic use of the precious metal catalyst.

The work presents two related research threads. The first one concerns the material aspect of changes occurring in catalytic packages during long-term operation. The processes of release and resorption of noble metals on the catalyst surface, leads to the changes in wires morphology. During many months of operation, these changes cause the degradation of the catalyst, which at the end of operation, affects efficiency of the process and leads to the loss of precious metals. Changes in the morphology of catalytic gauzes were presented concerning the position (sequence) in the package, the direction of the gas flow and the place in ammonia oxidation reactor (centre vs. edge of the gauze). These studies have shown that surface reconstruction processes occur with varying intensity and sometimes have a diverse nature. Most often it is based on changes in surface topography and chemical composition.

In the next part of the work, degradation processes were compared, depending on oxidation parameters, such as: temperature, pressure and reaction substrates supply rate. This was accomplished using material analysis of catalytic gauzes from three different industrial

ammonia oxidation reactors. The influence of basic process parameters was observed on both type of the gauzes: catalytic and catalytic-capture ones.

The description of the catalyst degradation processes was supplemented with an analysis of the gauzes after shortened operating period. Observations made after 1 month of operation, indicated significant dynamics of the surface reconstruction processes already at the early stages of operation.

The obtained results were used to formulate a model of the phenomena occurring on the surface of catalytic gauzes. They were also the starting point for the second part of the work, which presented the idea of producing a new type of catalyst with a gradient structure. The proposed catalyst has the same gauze form, but is woven (or knitted) from a wire with a shell-core structure, in which the material of the outer layer differs in terms of chemical composition from the material inside the wire. The assessment of the possibility of using shell-core wires in catalytic mesh packages was carried out by designing a production process. This process involved powder metallurgy and multi-stage plastic processing, with the use of standard wire production technology to the greatest extent possible. A material analysis of products at various stages of production process was performed. The main achievement of this part was to subject shell-core wire meshes to trial operation in an industrial ammonia oxidation reactor.

Two goals were set in this work:

1. Analysis of the degradation processes of catalytic packages used in the ammonia oxidation process,
2. Assessment of the usage of the shell-core wires in catalytic mesh packages made for industrial ammonia oxidation process.

The work was carried out in close cooperation with the industrial partner - Mennica - Metale S.A. The work was carried out as part of the project POIG.01.01.02-00-015/09-00, „Zaawansowane materiały i technologie ich wytwarzania” (Advanced materials and technologies for their production) implemented under „Program Operacyjny Innowacyjna Gospodarka”

Keywords: platinum, precious metals, catalysis, ammonia oxidation, fertilizers, gradient catalysts