

硝酸工厂铂合金催化网的铂耗

宁远涛

(昆明贵金属研究所, 昆明 650106)

摘要: 铂耗和氨耗是硝酸生产的主要技术指标。在流动氧气氛模拟条件下, 以及 800~950℃的硝酸生产实际氨氧化环境中, Pt-Rh 二元和 Pt-Pd-Rh 三元合金及其催化网的失重和铂耗均遵循相同的模式, 即 $\Delta W/S=Kt^{2/3}$ 与 $\Psi_{\Sigma}=K' t^{2/3}$ 。工厂实际测定数据表明, 在常压氨氧化法生产硝酸过程中, Pt-12Pd-3.5Rh 合金催化网的铂耗为 0.044 gPt/t(HNO₃), 比 Pt-4Pd-3.5Rh 合金催化网的铂耗(0.061 gPt/t(HNO₃))低 28%; 在中压氨氧化法生产硝酸过程中, Pt-12Pd-3.5Rh 合金催化网的铂耗为 0.121 gPt/t(HNO₃), 比 Pt-5Rh 和 Pt-10Rh 合金催化网的铂耗(0.15~0.153 gPt/t(HNO₃))低 21%, 而其氨耗比后者降低 3%~7%。研究结果证明, 在 Pt-Rh 合金中添加钯或在 Pt-Pd-Rh 合金中增加钯含量明显降低催化合金的铂耗。

关键词: 金属材料; Pt-Rh; Pt-Pd-Rh; 合金催化网; 铂耗

中图分类号: TG146.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2018)01-0009-07

Platinum Loss from Platinum Alloy Catalyst Gauzes in Nitric Acid Plants

NING Yuantao

(Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

Abstract: The platinum losses and ammonia consumption are main technical specifications for nitric acid production. The platinum losses from binary Pt-Rh and ternary Pt-Pd-Rh alloys, as well as from catalyst gauzes made of these materials, have been studied under laboratory and industrial conditions in atmospheric and medium pressure units in some nitric acid plants. The results showed that the rates of platinum loss and gauzes weight losses obey equations $\Delta W/S=Kt^{2/3}$ and $\Psi_{\Sigma}=K' t^{2/3}$. The platinum loss (gram platinum per ton nitric acid, g/t) of Pt-12Pd-3.5Rh alloy gauzes is 0.044 g/t at atmospheric pressure and 0.121 g/t at medium pressure, the former being about 28% lower than that of Pt-4Pd-3.5Rh alloy gauzes(0.061 g/t), while the latter is about 21% lower than for that of Pt-5Rh and Pt-10Rh binary alloy gauzes(0.15~0.153 g/t). The ammonia consumption of Pt-12Pd-3.5Rh alloy gauzes is about 3%~7% lower than that of Pt-5Rh and Pt-10Rh binary alloys. Introducing palladium to the Pt-Rh alloys or increasing the palladium concentration in Pt-Pd-Rh alloys is clearly shown to decrease the gauze weight loss and the platinum loss. This is attributed to the passive action of palladium, which enriches the surface layer of the platinum alloys and catalyst gauzes, affecting the oxidation-reduction reaction of platinum.

Key words: metal materials; Pt-Rh; Pt-Pd-Rh; alloy catalyst gauze; platinum loss

现代硝酸工厂采用氨氧化法、以铂合金(Pt-Rh 二元合金或 Pt-Pd-Rh 三元合金)网作为催化剂生产硝酸。生产过程一般在 760~950℃和 1~10 个大气压

(0.1~1.0 MPa)的氨-氧混合气氛中进行。在催化剂作用下,氨被氧化生成 NO, NO 进一步氧化生成 NO₂, NO₂ 被水吸收形成硝酸^[1]。NO 是最初的产物,金属

铂、钯和铑对 NO 具有相同的选择性, 通过增加进料中的氧气含量和调整 O_2/NH_3 比例, 在 O_2/NH_3 比例达到 10 以上时, 可以实现 NH_3 完全转化, NO 的选择性可以达到近 100%^[2]。在氨氧化炉中长时间工作的铂合金催化网, 受高温和氨氧化气氛的影响, 催化网的表面状态发生改变, 显示强氧化的特征: Pt-Rh 或 Pt-Pd-Rh 合金主体元素形成挥发性氧化物 PtO_2 、 PdO 和 RhO_2 , 挥发性氧化物导致催化网失重。因为催化剂合金中钯和铑含量较低, 催化网失重主要是铂的氧化挥发, 简称“铂耗”, 以生产每吨硝酸消耗的铂量表示, 记为 $gPt/t(HNO_3)$ 。此外, 铑还形成非挥发性氧化物 Rh_2O_3 , 它覆盖在催化合金表面降低催化网的活性^[3]。

硝酸生产工厂最重要的技术指标就是“氨耗”和“铂耗”, 即生产每吨硝酸所消耗的氨量和铂量, 它们是影响硝酸生产成本的第一和第二位因素。有许多因素影响硝酸工厂催化网的铂耗, 如催化合金的成分、催化网工作温度和压力、催化网的结构(织造网、针织网或组合网等)以及技术操作与管理水平等。对于 Pt-10Rh 合金催化网的铂耗已有许多研究和统计数据, 其铂耗从常压氨氧化炉(压力 0.1 MPa, 温度 760~820℃)的 0.1 $gPt/t(HNO_3)$ 增加到高压氨氧化炉(压力 1.0 MPa, 温度 860~950℃)的 0.45 $gPt/t(HNO_3)$, 中压氨氧化炉(压力 0.4~0.6 MPa, 温度 820~860℃)的铂耗介于其间^[4-10]。在文献中对 Pt-Rh 系合金催化网的铂耗研究较多, 而对 Pt-Pd-Rh 合金催化网的铂耗和钯组元对铂耗的影响的研究报道较少。

本文在相同的实验室和工业条件下比较研究了 Pt-Rh 或 Pt-Pd-Rh 合金及其催化网的挥发失重和铂耗, 以及催化合金中钯组元对铂耗的影响。

1 实验方法

1.1 实验材料

本研究采用昆明贵金属研究所生产的 Pt-Rh 和 Pt-Pd-Rh 合金及其织造的催化网, 其编号及成分(质量分数, %)如表 1 所列。

表 1 实验采用铂合金催化网

Tab.1 Platinum alloy catalyst gauzes used in experiments

催化网代号	PR-1	PR-2	PPR-1	PPR-2*
合金成分	Pt-5Rh	Pt-10Rh	Pt-4Pd-3.5Rh	Pt-12Pd-3.5Rh

*注: PPR-2 含有微量稀土(RE)。

1.2 差热-热重分析

采用差热-热重分析仪(DTA-TG, TG 灵敏度为 1 mg), 测定了上述催化网合金样品的挥发失重。以 80 K/s 的升温速率升温至 900℃, 在流动氧气(流速 50~60 mL/min)中, 900℃恒温条件下测定合金失重。

1.3 工厂实验

催化网的实际铂耗测定分别在几家常压和中压硝酸生产工厂测定。

在 T 厂常压硝酸生产装置中采用平行工业试验方法测定催化网的铂耗, 图 1 为在该厂平行生产装置中测定催化网铂耗的示意。

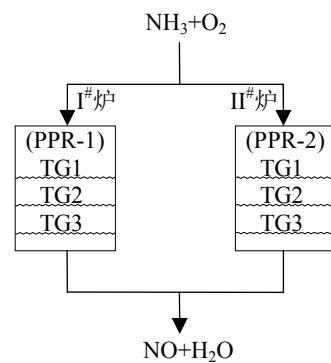


图 1 在 T 厂常压生产装置中测定催化网铂耗示意图

Fig.1 Scheme of the parallel industrial experiments used for nitric acid production at atmospheric pressure in T plant

图 1 中 I#氨氧化炉内安装 3 张 PPR-1 催化网, II#氨氧化炉内安装 3 张 PPR-2 催化网(均按迎气流方向先后顺序依次编号为 TG1、TG2 和 TG3), 催化网所用丝材丝径(0.09 mm)、网直径(2875 mm)和网目(1024 目/cm²)均相同。工业生产条件(氨-空气混合气体中氨含量 10.5%~11.5%, 压力 0.098 MPa, 温度 820~840℃, 氨燃烧强度 600~800 kg/m²)也都相同。经一定工作小时后, 从氨氧化炉内取出催化网, 经盐酸溶液清洗后称量其质量。再置回氨氧化炉中继续工作, 此后按此方法称量经不同工作小时后催化网的质量。

在 L 厂中压氨氧化炉中, 采用相同生产条件测定了 PR-1、PR-2 和 PPR-2 催化网的铂耗和氨耗, 其中 PPR-2 合金催化网的丝径 0.07 mm, 网目 1024 目/cm², 网直径 2540 mm。在中压氨氧化生产条件(氨含量 10.5%, 压力 0.5 MPa, 温度 860~870℃)下工作 115 天, 取出并经清洗后称量质量。

2 结果与讨论

2.1 Pt 合金恒温氧化挥发失重

根据上述试验方法，测定了 Pt-10Rh、Pt-4Pd-3.5Rh 和 Pt-12Pd-3.5Rh 合金在 900℃ 流动纯氧气氛中的挥发失重，图 2 显示了各合金单位面积的失重($\Delta W/S$)对加热时间 t 的关系。在这 3 个合金中，以 Pt-10Rh 合金的 $\Delta W/S$ 最大，在恒温加热 5 h 以后，Pt-4Pd-3.5Rh 合金的 $\Delta W/S$ 是 Pt-10Rh 合金的 1/3，Pt-12Pd-3.5Rh 合金的 $\Delta W/S$ 仅是 Pt-10Rh 合金的 1/4。随着恒温加热时间延长，它们的 $\Delta W/S$ 差值越来越大，以钯含量高的 Pt-12Pd-3.5Rh 的单位面积的失重 $\Delta W/S$ 最小。

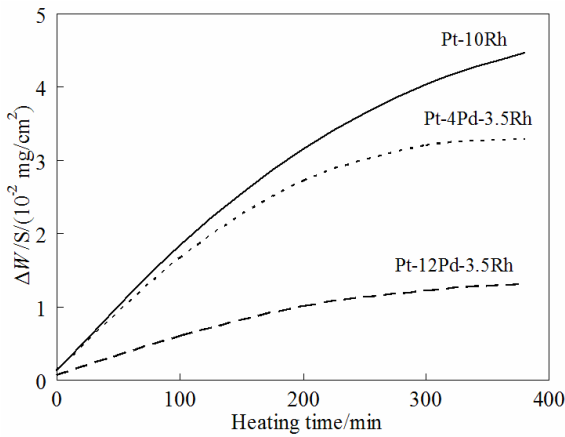


图 2 三种铂合金的单位面积失重(60 mL/min O₂, 900℃)

Fig.2 Mass losses of the three alloys over the isothermal heating (900℃, 60 mL/min O₂)

在流动氧气中这 3 个合金单位面积的失重与加热时间 t 的关系曲线可以表示为^[11]:

$$\Delta W/S = Kt^{2/3} \quad (1)$$

这表明它们有相同的失重模式，但其挥发失重速率常数(K)值不同，以 Pt-12Pd-3.5Rh 合金的 K 值最小，Pt-10Rh 合金的 K 值最大，如表 2 所列。表 2 中还列出了文献[8-9]报道的 Pt-Rh、Pt-Pd-Rh 和 Pt-Pd-Rh-Ru 合金在 890℃/0.094 MPa 静态氧压下 PtO₂ 的形成速率(R_{PtO_2})值。

由于合金成分、试样状态和测试条件不同，虽然在流动氧气氛中测定的 K 值大于在静态氧气氛中测定的 R_{PtO_2} 值，但根据表 2 数据，在恒温氧化条件下 K 与 R_{PtO_2} 的变化趋势一致，即：

$$K_{Pt-10Rh} > K_{Pt-4Pd-3.5Rh} > K_{Pt-12Pd-3.5Rh} \quad (2)$$

$$(R_{PtO_2})_{Pt-10Rh} > (R_{PtO_2})_{Pt-4Pd-3.5Rh} > (R_{PtO_2})_{Pt-12Pd-3.5Rh-Ru} \quad (3)$$

表 2 铂合金氧化挥发失重速率常数 K 和 PtO₂ 形成速率 R_{PtO_2}
Tab.2 The PtO₂ formation rate (R_{PtO_2}) and weight-loss rate constant (K) for oxidation and volatilization of Pt alloys

合金牌号	$K/(\mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{h})$	$R_{PtO_2}/(\mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ ^[8-9]
测试条件	900℃, 流动氧: 60 mL/min	890℃, 氧压: 0.094 MPa
Pt-10Rh	13.2	0.78
Pt-4Pd-3.5Rh	11.6	0.70
Pt-12Pd-3.5Rh	4.6	—
Pt-15Pd-3.5Rh-0.5Ru	—	0.67

这表明：1) 这些合金的失重主要归因于 PtO₂ 形成和挥发，故而有相同的失重模式；2) 在 Pt-Rh 合金中添加钯组元，或在 Pt-Pd-Rh 合金中增加钯含量导致 K 和 R_{PtO_2} 减小；3) 在高温恒温氧化环境中 Pt-Pd-Rh 中的钯金属和 PdO 蒸汽对铂的氧化具有钝化与还原作用，从而减少合金的氧化挥发；4) 研究表明，如果在 Pt-Pd 或 Pt-Pd-Rh 中添加微量稀土元素或少量钨，借助于微量稀土元素的内氧化可减轻晶界和晶内的氧含量，或借助于钨氧化挥发保护合金基体的作用，都有助于减缓铂的氧化挥发^[12]。

2.2 常压条件下 Pt-Pd-Rh 合金催化网的铂耗

在图 1 所示 T 厂常压氨氧化炉中安装的 3 张 PPR-1 和 3 张 PPR-2 催化网，分别在工作 200、273、384 和 585 天后称量得到其质量损失(ΔW_i)，计算每张网平均小时的相对铂耗 Ψ_i ：

$$\Psi_i = \Delta W_i / (24 \times W_i t) \quad (4)$$

式中， W_i 为每张网(i 代表 TG1、TG2 或 TG3)的原始质量， t 为运行天数，每天运行 24 h。图 3 显示了运行 273 天的催化网的 Ψ_i 与位置的关系。

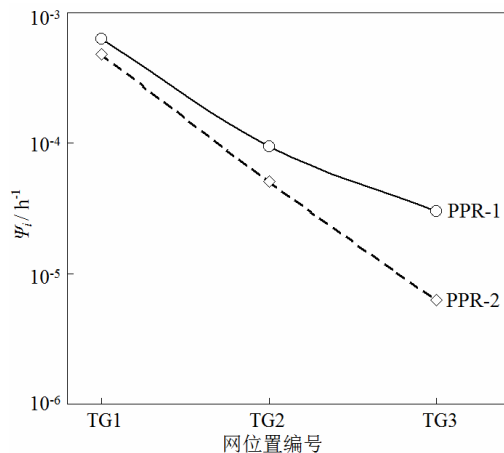


图 3 不同位置 PPR 网的相对铂耗 Ψ_i (常压运行 273 天)

Fig.3 The relative platinum losses (Ψ_i) at various positions of the PPR gauze (run 273 days in the atmospheric pressure unit)

由图 3 可见: 1) 对于 2 种合金催化网, 迎向气流的第一张催化网铂耗最大, 其 Ψ_i 达到了 10^{-4} 数量级。第二和第三张催化网 Ψ_i 依次减少到 10^{-5} 和 10^{-6} 数量级; 2) 同一位置的 PPR-2 催化网的铂耗明显低于 PPR-1 催化网, 其第三张 PPR-2 催化网的 Ψ_i 达到 10^{-6} 数量级, 比同位置 PPR-1 催化网的 Ψ_i 低 1 个数量级。

以 Ψ_2 表示每组 3 张催化网的合计相对铂耗, 图 4 显示了 2 组催化网的 Ψ_2 值与运行时间 t 的关系。

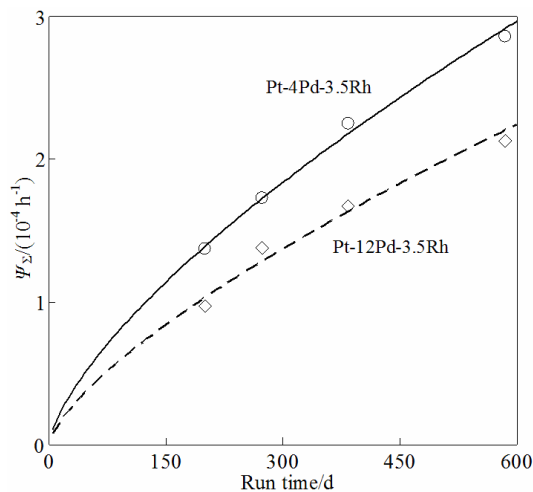


图 4 不同运行时间的 2 组 PPR 催化网合计相对铂耗 Ψ_2
Fig.4 The dependence of Ψ_2 (the sum of the relative platinum loss) of two gauzes on the running times

2 组数据均可拟合为如下公式:

$$\Psi_2 = Kt^{2/3} \quad (5)$$

式(5)中, K 是催化网铂耗速率常数。对 PPR-1 催化网, $K=3.95 \times 10^{-2}/d$; 对 PPR-2 催化网, $K=2.95 \times 10^{-2}/d$ 。

式(1)中的参数 $\Delta W/S$ 代表催化合金单位面积的失重, 而式(5)中的参数 Ψ_2 代表合金催化网的铂耗, 显然它们具有相同的模式。表明合金的失重和催化网的铂耗具有相同的机制, 即通过 PtO_2 蒸发失重。PPR-2 催化网的 K 值比 PPR-1 催化网的 K 值小 25%, 显示在工业生产条件下前者的相对铂耗比后者小, 即根据拟公式(5)估算 PPR-2 催化网的铂耗比 PPR-1 催化网的铂耗平均小约 25%(接近实际测量的铂耗差值 28%)。但由图 4 可见, PPR-1 催化网与 PPR-2 催化网的铂耗差值($\Delta\Psi_2$)随着运行时间延长而扩大, 当运行 585 天时, $\Delta\Psi_2$ 值达到 40%。这表明 PPR-2 催化网的铂耗低于 PPR-1 催化网, 并随着运行时间延长而扩大。

表 3 列出了在 T 硝酸工厂运行了 384 天 PPR-1 和 PPR-2 催化网相对于新网的成分变化和 3 张网的

总铂耗。另外, 相同的 3 张 PPR-1 合金新网也曾在 K 硝酸工厂常压氨氧化炉内运行了 2 年, 表 3 列出了其第一张网(KG1)的组元质量分数(ω)的变化。

表 3 常压运行 384 天的催化网成分变化和总铂耗

Tab.3 Concentration changes and total platinum-loss for gauzes used for 384 days at atmospheric pressure

催化网	$\omega(Pd)/\%$	$\omega(Rh)/\%$	$\omega(Pt)/\%$	$\frac{\omega(Pt)}{\omega_0(Pt)}$	铂耗/(gPt/t(HNO ₃))	
新网	4.02	3.40	92.58	—	—	
PPR-1	TG1	4.33	3.78	91.89	0.9925	
	TG2	4.42	3.65	91.93	0.9929	0.064
	TG3	4.18	3.62	92.20	0.9959	
	KG1*	5.89	3.72	90.39	0.9763	—
新网	12.05	3.58	84.37	—	—	
PPR-2	TG1	12.10	3.40	84.50	1.0015	
	TG2	12.00	3.48	84.52	1.0018	0.044
	TG3	10.86	3.51	85.63	1.0149	

*注: KG1 网在 K 厂常压氨氧化炉运行了 718 天。

比较表 3 中的数据, 可以得出如下结论:

1) 相对于 PPR-1 新网的初始铂含量($\omega_0(Pt)$), 在工作 384 天后, 3 张网的铂含量($\omega(Pt)$)减少, 而钯和铑的含量则增加, 特别 KG1 网的铂含量降低到 90.39%, 钯的含量则从新网的 4.02% 增加到 5.89%。相反, 对于运行相同时间的 PPR-2 合金 3 张催化网, 它们的铂含量并未降低, 而是增高。

2) PPR-1 网的 $\omega(Pt)/\omega_0(Pt)$ 值随运行时间延长而降低, 如从 TG1(运行 384 天)的 0.9925 降低到 KG1(运行 718 天)的 0.9763。

3) 对于 PPR-1 和 PPR-2 两组催化网, 它们的 $\omega(Pt)/\omega_0(Pt)$ 值从 TG1 到 TG3 依次增高。换句话说, 各层网的铂耗值从 TG1 到 TG3 逐渐减小, 即顺气流方向从顶层网经第二层网到底层的铂耗值依次减小, 这与图 3 两组合合金网的 Ψ_i 值变化规律相符。这是因为顶层网(TG1)的温度最高、氨氧化反应最强烈, 而下层网的温度较低、反应强度逐渐减弱; 另外, 下层网还有捕集与回收铂的作用。因此, 顶层网(TG1)的铂耗最大。

4) PPR-1 催化网的 $\omega(Pt)/\omega_0(Pt) < 1$, 而 PPR-2 催化网的 $\omega(Pt)/\omega_0(Pt) > 1$, 这表明 PPR-2 催化网的铂耗低于 PPR-1 催化网。这反映了含相对高钯含量的 PPR-2 催化网具有捕集与回收铂的作用。

5) 根据表 3 数据, 2 组网在常压氨氧化炉运行 384 天, PPR-1 催化网的铂耗为 0.064 gPt/t(HNO₃);

而 PPR-2 催化网的铂耗为 0.044 gPt/t(HNO₃), 比 PPR-1 催化网降低 28%。

上述研究结果表明, PPR-1 和 PPR-2 催化网的失重包括运行过程中铂、钯和铑的损失, 但合金中铂和铑组元的含量相对较低, 故催化网的失重主要是铂的失重。在高温强氧化环境中, 铂形成挥发性氧化物 PtO₂ 而失重, 催化网的铂耗是由 PtO₂ 的蒸发机制控制。

2.3 中压条件下 Pt-Pd-Rh 三元合金催化网的铂耗

在 L 厂中压氨氧化炉中采用 7 张 PPR-2 组合催化网作为催化剂工作 2760 h, 每张网的重量介于 2675~2685 g, 中压炉的氮负载量为 30~32 t/(m²·天)。类似于常压炉采用的参数, 测定了每张网的小时相对铂耗($\Psi_i = \Delta W_i / (W_i t)$)和绝对失重($\phi_i = \Delta W_i / t$)值。图 5 给出了 Ψ_i 和 ϕ_i 参数与每张网位置的关系, 它显示了与图 3 相似的规律, 按气流方向从第一张网到第七张网, Ψ_i 和 ϕ_i 参数平滑地下降, 即从上层网到下层网各张网的铂耗逐渐减小。

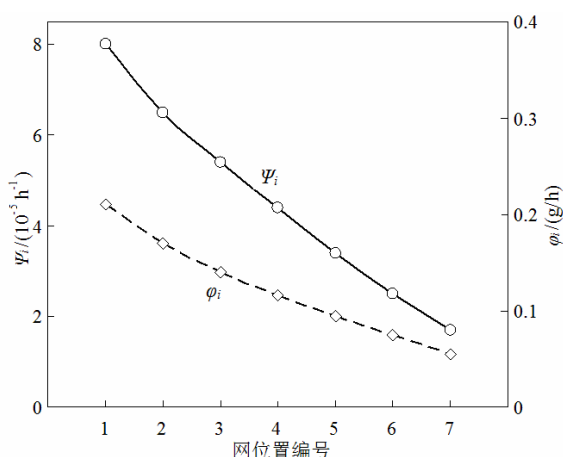


图 5 不同位置 PPR-2 催化网的相对铂耗(Ψ_i)和绝对铂耗(ϕ_i) (中压氨氧化运行 2760 h)

Fig.5 The relative weight losses (Ψ_i) and the absolute weight losses (ϕ_i) of PPR-2 gauze at various positions after running 2760 hours in the medium pressure unit

在 L 厂的中压氨氧化炉中, 采用相同生产条件测定了 PR-1、PR-2 和 PPR-2 催化网的铂耗和氨耗, 其结果列于表 4。应当指出, L 厂中压氨氧化炉原用 PR-1 和 PR-2 催化网, 在其常态生产条件下测定的铂耗值介于 0.15~0.16 gPt/t(HNO₃), 与本次试验所测定的铂耗值相符。

表 4 数据表明, 试验的 3 个合金中, PPR-2 催化网的铂耗和氨耗最小, PPR-2 催化网铂耗比 PR-1 和 PR-2 催化网低约 20%, 其氨耗低约 3%~7%。另

表 4 中压生产条件下催化网的铂耗和氨耗的比较

Tab.4 Platinum-loss and ammonia consumption for the gauzes at medium pressure

催化网	工作时间/h	铂耗/(gPt/t(HNO ₃))	氨耗/(kg(NH ₃)/t(HNO ₃))
PR-1	2717	0.150	301
PR-2	1939	0.153	290
PPR-2	2760	0.121	281

外, 其它试验表明, 在 0.88 MPa 压力和 920~940℃ 的高压氨氧化生产装置中, PPR-2 催化网的铂耗也比 PR-2 催化网低。结合上述常压氨氧化试验结果, 这意味着, 在氨氧化生产条件下, 采用 PPR-2 催化网确实可以降低氨的用量, 降低铂的消耗, 从而降低硝酸生产成本。

2.4 讨论

作者曾采用 X 射线光电子能谱(XPS)分析了在 T 厂常压氨氧化炉中工作了 1 年的 PPR-1 和 PPR-2 催化网试样的表面化学状态, 表 5 列出了催化网表面层中的钯含量($\omega(\text{Pd})$)和铂含量($\omega(\text{Pt})$)的比值^[13]。

表 5 催化网表层不同深度(ζ)的钯铂含量比值

Tab.5 The mass ratio of Pd/Pt at different depths (ζ)

表层深度 (ζ) / nm	$\omega(\text{Pd})/\omega(\text{Pt})$ (PPR-1)			$\omega(\text{Pd})/\omega(\text{Pt})$ (PPR-2)	
	TG1	TG3	KG1	TG1	TG3
0	0.139	0.127	0.110	0.305	0.330
5	0.0455	0.0446	0.0453	0.153	0.146
10	0.0454	0.0445	0.0453	—	0.145
15	0.0456	0.0445	0.0454	0.152	0.143
20	0.0457	—	0.0454	0.151	—
25	0.0458	—	0.0454	0.150	—
30	0.0455	—	—	0.149	—

由于钯的熔点和蒸发热(376 kJ/mol^[11])远低于铂和铑(其值约为 565 和 558 kJ/mol^[14]), 钯很容易向表面层扩散与富集(见表 5); 另一方面, 表面层中铂贫化, 导致表面 $\omega(\text{Pd})/\omega(\text{Pt})$ 值增大。在 750℃ 以上温区, 钯氧化形成 PdO、PdO 分解和钯再氧化形成一种动态平衡^[1], 所以钯以金属态富集在催化网表面。从富钯表面层蒸发的钯金属蒸汽和钯氧化形成的 PdO 蒸汽在合金表面形成多层气相结构^[15-16]。这种多层气相结构不仅对合金表面起到一种钝化氧化的作用^[9], 而且还具有使 PtO₂ 被还原成铂的作用。

在 800~950℃ 氨氧化反应条件下, 金属钯优先

蒸发并被氧化形成 PdO, 催化剂表面被钯金属蒸汽和 PdO 蒸汽覆盖, 而 PdO 蒸汽可以钝化铂和铑的氧化, 从而减少挥发性氧化物 PtO₂ 和 RhO₂ 的形成。钯对氧的亲合力高于铂, 合金表面直接蒸发的钯和由 PdO 分解释放的钯都可以夺取 PtO₂ 中的氧:



被还原的铂返回沉积在合金表面逐渐增大催化网层的 $\omega(\text{Pt})/\omega_0(\text{Pt})$ 值(表 3), 这从而降低催化网的铂耗。催化合金中钯含量越高, 这种还原 PtO₂ 成铂的作用越强, 因此使得 Pt-12Pd-3.5Rh 合金催化网的铂耗低于 Pt-4Pd-3.5Rh 合金催化网, 更低于 Pt-5Rh 或 Pt-10Rh 合金催化网。无论在常压、中压或高压氨氧化反应装置中, 钯的这种还原机理与通过钯合金捕集网回收铂的机理相似。应当指出, 铂合金的铂耗应当包括金属铂钯和铑的蒸发损失, 但在催化合金中, 钯和铑的含量较低, 其蒸发损失相对较小。另一方面, 鉴于在 1300℃ 高温金属铂的蒸汽压仅约为 10⁻⁶ Pa^[17], 而 PtO₂ 的蒸发压为 0.5 Pa^[18], 远高于铂的蒸汽压。因此, 在氨氧化环境中铂合金催化网的铂耗主要是 PtO₂ 的蒸发损失。

本工业试验结果表明, 在 Pt-Rh 合金中添加钯(如 Pt-5Rh、Pt-10Rh 合金相应 Pt-4Pd-3.5Rh 合金)或在 Pt-Pd-Rh 合金中增加钯含量(如 Pt-4Pd-3.5Rh 相应 Pt-12Pd-3.5Rh 合金), 都可明显地降低 Pt-Rh 系或 Pt-Pd-Rh 系合金催化网的铂耗。这一结果为硝酸厂提供了更多选择, 并为钯合金作为硝酸工厂回收铂的捕集网提供依据^[16, 19]。

3 结论

1) 在流动氧气氛和在 800~950℃ 硝酸生产的氨氧化环境中, Pt-Rh 二元和 Pt-Pd-Rh 三元合金及其催化网的失重和铂耗遵循相同的模式, 即符合 $\Delta W/S = Kt^{2/3}$ 与 $\psi_2 = K't^{2/3}$ 的关系, 并由 PtO₂ 形成和蒸发机制控制, 其速率常数 K 与 K' 不同的值主要是由于钯组元对 PtO₂ 形成速率不同的影响。在 Pt-Rh 合金中添加钯或在 Pt-Pd-Rh 合金中增加钯含量明显降低 K 与 K' 值, 从而降低铂耗, 这是由于钯在催化网表面层富集并形成金属钯蒸汽和 PdO 蒸汽覆盖层, 从而钝化铂氧化并还原 PtO₂ 为铂。

2) 在硝酸工厂的工业试验条件下测定, 在常压氨氧化法生产硝酸过程中, Pt-12Pd-3.5Rh 合金催化网的铂耗为 0.044 gPt/t(HNO₃), Pt-4Pd-3.5Rh 合金催化网的铂耗为 0.064 gPt/t(HNO₃), 前者比后者降低 28%。在中压氨氧化法生产硝酸过程中, Pt-12Pd-

3.5Rh 合金催化网的铂耗为 0.121 gPt/t(HNO₃), 而 Pt-5Rh 和 Pt-10Rh 合金催化网的铂耗为 0.15~0.153 gPt/t(HNO₃), 前者与后二者相比, 铂耗降低 21%, 氨耗降低 3%~7%。这表明, 采用 Pt-12Pd-3.5Rh 合金催化网可以明显降低氨耗和铂耗, 从而降低硝酸生产成本, 并可延长催化网的使用寿命。

3) 在 Pt-Rh 合金中添加钯或在 Pt-Pd-Rh 合金中增加钯含量明显降低催化合金的铂耗, 这是由于钯在表面层富集并形成金属钯蒸汽和 PdO 蒸汽覆盖层, 从而钝化铂氧化并还原 PtO₂ 为铂。

参考文献:

- [1] 宁远涛, 张晓辉, 胡新. 钯[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2018.
NING Y T, ZHANG X H, HU X. Palladium[M]. Changsha: Central South University Press, 2018.
- [2] PEREZ-RAMÍREZ J, KONDRATENKO E V, NOVELL-LERUTH G, et al. Mechanism of ammonia oxidation over PGM (Pt, Pd, Rh) wires by temporal analysis of products and density functional theory[J]. Journal of catalysis, 2009, 261(2): 217-223.
- [3] NING Y T. Research on surface structure of catalyst and catchment used in nitric acid industry[J]. Science foundation in China, 1998, 6(1): 28-31.
- [4] HOLZMANN H. Platinum recovery in ammonia oxidation plants[J]. Platinum metals review, 1969, 13(1): 2-8.
- [5] PHILPOTT A E. Surface phenomena on rhodium-platinum gauzes[J]. Platinum metals review, 1971, 15(2): 52-57.
- [6] MCCABE A R, SMITH G D W, PRATT A S. The mechanism of reconstruction of rhodium-platinum catalyst gauzes[J]. Platinum metals review, 1986, 30(2): 54-62.
- [7] FIERRO J L G, PALLACIOS J M, TOMAS F. Redistribution of platinum metals within an ammonia oxidation plant[J]. Platinum metals review, 1990, 34(2): 62-69.
- [8] RUBEL M, PSZONICKA M, PALCZEWSKA W. The effects of oxygen interaction with Pt-Rh catalytic alloys [J]. Journal of materials science, 1985, 20(10): 3639.
- [9] RUBEL M, PSZONICKA M. Oxygen interaction with Pt-Pd-Rh catalytic alloys[J]. Journal of materials science, 1986, 21(1): 241.

- [10] 宁远涛. 硝酸工厂回收铂的原理和方法[J]. 贵金属, 1996, 17(1): 43-50.
NING Y T. Principles and methods of platinum recovery in nitric acid plant[J]. Precious metals, 1996, 17(1): 43-50.
- [11] 宁远涛, 戴红, 文飞, 等. 催化合金 Pt-Pd-Rh-M 四元系的结构与性能[J]. 贵金属, 1997, 18(2): 1-8.
NING Y T, DAI H, WEN F, et al. The structure and properties of the quaternary catalyst alloy(Pt-Pd-Rh-M) [J]. Precious metals, 1997, 18(2): 1-8.
- [12] 宁远涛, 王永立. 几种合金元素对 Pt 高温蠕变激活能的影响[J]. 金属学报, 1979, 15(4): 548-556.
NING Y T, WANG Y L. Influence of certain alloying elements on the creep activation energy of platinum[J]. Acta metall sin, 1979, 15(4): 548-556.
- [13] 宁远涛, 杨正芬, 赵怀志, 等. 硝酸生产用 Pt-Pd-Rh 催化剂表面状态研究[J]. 贵金属, 1999, 20(1): 1-9.
NING Y T, YANG Z F, ZHAO H Z, et al. Research on surface state of Pt-Pd-Rh catalysts used in nitric acid preparation[J]. Precious metals, 1999, 20(1): 1-9.
- [14] SAVITSKII E M, PRINCE A. Handbook of precious metals[M]. New York: Hemisphere Publishing Corp, 1989.
- [15] YANG Z, NING Y, ZHAO H. Changes of composition and surface state of palladium-nickel alloy gauzes used in ammonia oxidation apparatus[J]. Journal of alloys & compounds, 1995, 218(1): 51-57.
- [16] 宁远涛, 杨正芬, 赵怀志. 硝酸工厂钯合金捕集网回收铂的分析[J]. 贵金属, 2000, 21(1): 1-7.
NING Y T, YANG Z F, ZHAO H Z. Analysis of platinum recovery by palladium alloy catchment gauzes in nitric acid plants[J]. Precious metals, 2000, 21(1): 1-7.
- [17] 宁远涛, 杨正芬, 文飞. 铂[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2010.
NING Y T, YANG Z F, WEN F. Platinum[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2010.
- [18] CHASTON J C. The oxidation of the platinum metals[J]. Platinum metals review, 1975, 19(4): 135-140.
- [19] 韩非, 刘欣. 两种钯合金网在硝酸催化网中捕集铂的比较[J]. 贵金属, 2017, 38(1): 31-35.
HAN F, LIU X. Comparison of Pt catchment between two Pd alloy in nitric acid catalyst gauze[J]. Precious metals, 2017, 38(1): 31-35.