

ХІМІЧНІ НАУКИ

УДК 66.097.3:661.566

ВИЗНАЧЕННЯ ІМОВІРНОГО ТЕРМІНУ ЕКСПЛУАТАЦІЇ КАТАЛІЗАТОРІВ СЕРЕДНЬОТЕМПЕРАТУРНОЇ ПАРОВОЇ КОНВЕРСІЇ СО ЗА МЕТОДОМ ЕКСПРЕС-ОЦІНКИ ЇХ ЯКОСТІ

Гринь Г.І., Ленець А.В., Сінческул О.Л., Волобуєв М.М.

Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»DOI: <https://doi.org/10.32839/2304-5809/2018-12-64-129>

Середньотемпературна каталітична конверсія карбон (II) оксиду водяною парою що є невід'ємною частиною процесу одержання технічного водню, основного компонента синтез-газу (азото-водневої суміші) для виробництва амоніаку. Визначення імовірного терміну експлуатації каталізаторів середньотемпературної парової конверсії СО за методом експрес-оцінки їх якості. Експрес-оцінка термостабільності каталізатора методом високотемпературної рентгенографії в реакційних умовах. Механічна міцність зразків каталізатора СТК в різних станах. Умови використання каталізаторів.

Ключові слова: середньотемпературна конверсія СО, оцінка якості, каталізатори конверсії, умови експлуатації каталізаторів, міцність зразків СТК.

Постановка проблеми. В технології цього процесу у теперішній час використовують оксидні ферум-хромові каталізатори, промотовані купрум (II) оксидом. Останній дозволяє в 1,5 рази підвищити їх активність. У теперішній час спеціалісти в області каталізу вже визначилися з найбільш оптимальним складом таких контактів. І вітчизняні, і закордонні промислові каталізатори середньотемпературної конверсії карбон (II) оксиду водяною парою (каталізатори СТК) містять 80-90 мас. % ферум (III) оксиду і 7-10 мас. % хром (III) оксиду, а також 1,5-2,5 мас. % купрум (II) оксиду [1].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Зараз існують два основних способи одержання каталізатора СТК. Перший, базується на отриманні з розчинів сульфатів нерозчинних у воді сполук Феруму (III) та Купруму (II) (залежно від марки каталізатора) у вигляді гідроксидів, карбонатів і гідроксокарбонатів з наступним їхнім термічним розкладанням. Далі отримані оксиди змішують з хроматною кислотою та піддають прожарюванню [2]. Це, так зване, двокомпонентне осадження активних складових каталізатора з їх механічним змішуванням із сполуками Хрому.

Другий – це спосіб сумісного осадження (співосадження) всіх трьох компонентів каталізатора [3]. Для цього розчин вихідної солі Феруму спочатку змішують з розчинами сполук Хрому, а також розчинами добавок, що промотують, і лише потім осаджують карбонатами чи гідроксидами лужних металічних елементів або амонію. Далі отриманий осад гідроксосполук піддають прожарюванню для одержання відповідних оксидів. Технологія сумісного осадження дозволяє одержати каталітичну систему з більш високою однорідністю, ніж в процесі їх механічного змішування. Одержаний за таким способом каталізатор має підвищену термічну стійкість і активність, що з успіхом доведено на практиці. Їх багаторічна експлуатація дозволили вияви-

ти ряд особливостей, а саме: достатньо високі і тривалі активність та селективність, а також механічну міцність, яка забезпечує строк служби даних каталізаторів до 5-7 років без суттєвого росту гідравлічного опору в апараті.

Внаслідок того, що основне виробництво базується на використанні сульфатної сировини, гостро стоїть проблема боротьби з сульфуровмісними сполуками, які входять до складу каталізатора СТК. В результаті того, що сульфат-іони дуже важко відділяються в процесі багатостадійної промивки, досягти стовідсоткового ступеня їх відмивки не існує можливості. Тому основним методом їх нейтралізації поки що залишається доволі коштовний та трудоємний процес десульфурізації [4]. Стосовно альтернативних методів боротьби з Сульфуром, то жоден із запропонованих так і не отримав широкого впровадження. В цьому випадку особливий інтерес представляють каталізатори, які не містять вказаних каталітичних отрут для купрумовмісних контактів низькотемпературної конверсії СО. Відсутність у каталізаторах сполук Сульфуру іноді досягається за рахунок заміни сульфатної сировини на нітратну, але таке рішення не вважається за краще через високу вартість вказаної сировини та небажаних нітроген оксидів, які утворюються в процесі термічного розкладання суміші гідроксосполук Феруму, Хрому та Купруму. Тому одним з перспективних напрямків удосконалення технології каталізатора СТК на наш погляд є застосування хлоридної сировини. Одержання такого каталізатора слід здійснювати тільки за рахунок сумісного осадження (співосадження) всіх трьох активних компонентів. Без цього неможливо вийти на новий більш високий рівень каталітичної активності та термічної стійкості

Виділення не вирішених раніше частин загальної проблеми. Враховуючи те, що хімічна промисловість України використовує дорогий імпортований природний газ, а також і той факт,

що дані катализатори перед експлуатацією потребують проведення особливих енерго- і трудомістких технологічних операцій, які призводять до підвищення собівартості кінцевого продукту – амоніаку, стає дуже важливим підтримка конкурентоспроможності вітчизняних виробництв амоніаку. Подібне подорожчання для українських виробників в умовах жорсткої боротьби на світовому ринку продуктів великого неорганічного синтезу є не прийнятним.

Мета статті. Головною метою цієї роботи є визначення імовірного терміну експлуатації катализаторів середньотемпературної парової конверсії СО за методом експрес-оцінки їх якості для процесу одержання технічного водню, основного компонента синтез-газу (азото-водневої суміші) для виробництва амоніаку.

Виклад основного матеріалу. У теперішній час в Україні співробітниками ТОВ «Хімотехнологія» (м. Северодонецьк) розроблені нетрадиційні методи комплексної експрес-оцінки якості різних катализаторів, в число яких входить і катализатор середньотемпературної конверсії карбон (II) оксиду водяною парою. В їх основу покладено глибоке, ретельне дослідження комплексу фізико-хімічних досліджень властивостей катализаторів, їх каталітичних здібностей та особливостей, а також виявлення багатofакторного впливу реакційних умов і екстремальних нерегламентованих ситуацій на катализатор дозволяє правильно оцінити їх позитивні властивості і виявити недоліки.

Одним з таких нетрадиційних методів є експрес-оцінка термостабільності катализатора методом високотемпературної рентгенографії в реакційних умовах. Цей метод дозволяє спостерігати процес термічного спікання активного компонента катализатора і моделювати зміни структури, які відбуваються при тривалій експлуатації катализатора в промислових умовах.

В основі методу лежить встановлена кореляційна залежність між тривалістю роботи катализатора в промислових умовах і змінами його кристалічної структури. Визначення термостабільності здійснювали в результаті порівняння

інтенсивності одержаних дифракційних спектрів дослідного зразка катализатора зі спектрами його відпрацьованого промислового аналога СТК-СМТ.

Рентгенівські дифракційні спектри, що дозволяють визначити фазовий склад і структурні характеристики свіжого зразка катализатора і того, що відпрацьовував 5 років в промислових умовах наведені на рис. 1.

Зі збільшенням часу експлуатації, дифракційні лінії стають більш вузькими і високими, що відповідає збільшенню розмірів кристалів, тобто в процесі експлуатації відбувається його спікання.

Аналогічна зміна кристалічної структури свіжого катализатора спостерігається за умови його прожарювання. На рис. 2 наведена рентгенограма катализатора СТК, яку отримали безпосередньо в термокамері з протоком реакційних газових сумішей протягом 14 годин. Як стверджують розробники даної методики тестування, за 610°C новий катализатор СТК набуває змін своєї кристалічної структури, аналогічних відпрацьованому зразку.

Аналіз отриманих рентгенограм дозволяє відмітити, що значної зміни форми рентгенівських піків не відбувалося. Про це свідчать дані з рис. 1 та рис. 2. Отже була помічена ідентичність характеру змін кристалічної структури свіжого катализатора, який був прожарений в рентгенівській термокамері в реакційному газовому середовищі, і того, що відпрацьовував повний робочий цикл в промислових умовах. Це дозволяє моделювати процес структурної дезактивації і прогнозувати тривалість експлуатації зразка, який піддавали тестуванню.

Порівняння дифракційних ліній з рис. 1 та рис. 2 дає можливість стверджувати, що термічна стійкість дослідного зразка катализатора навіть дещо вища за подібний показник його аналога СТК-СМТ. Точних цифр стосовно терміну, на який дослідний зразок може перепрацювати свого промислового аналога, зараз зазначити важко. Але, судячи з висоти піків відпрацьованого і дослідного зразків (за $t = 610^\circ\text{C}$), то можна зробити припущення, що термін експлуатації даного катализатора повинен збільшитися не менш

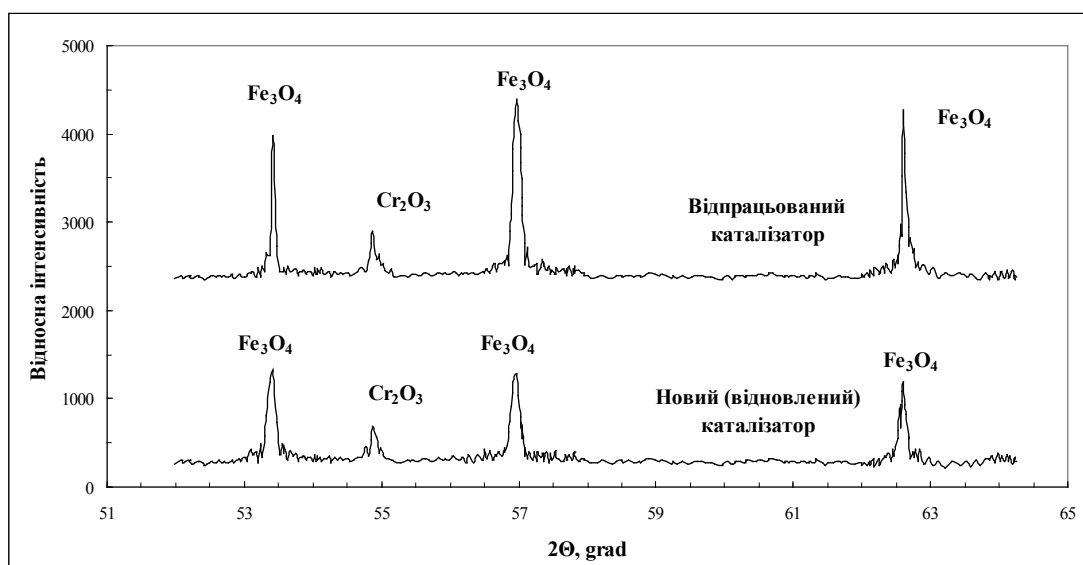


Рис. 1. Рентгенограми свіжого і відпрацьованого зразків катализатора СТК

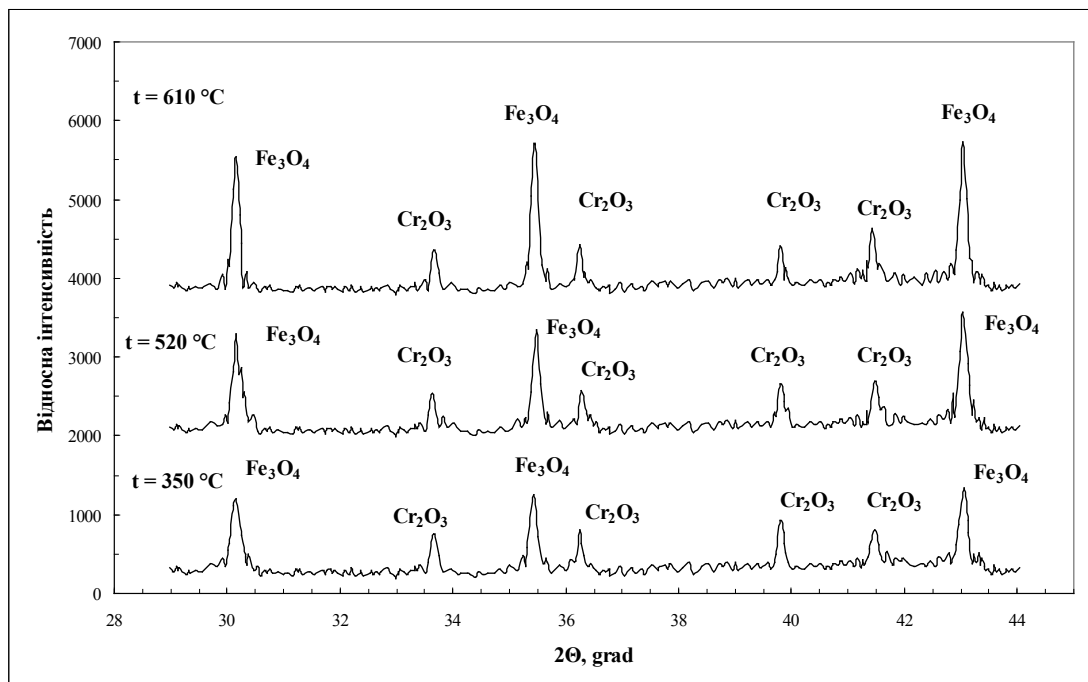


Рис. 2. Рентгенограми дослідного зразка каталізатора СТК, прожарених за різних температур в термокамері в газовому середовищі

ніж на 4-5 місяці. Підтвердженням цього також може бути значення питомої поверхні відпрацьованого і дослідного зразків каталізаторів, які склали 20,3 та 21,8 м²/г відповідно.

Не менш важливим при тестуванні якості даного каталізатора, є також постійність механічної

міцності. В результаті того, що в процесі експлуатації відбувається часткове руйнування таблеток, або екструдатів каталізатора з утворенням дрібного пилу, відбувається небажане підняття гідравлічного опору у реакторі, тому механічна міцність сильно впливає на тривалість роботи каталізаторів СТК. В такому випадку дуже важливим є тест на стійкість каталізаторів до крапельної вологи, що моделює тривалу експлуатацію каталізаторів в паровому середовищі. Цей тест полягає в багаторазових гідротермальних обробках за температури 400 °С та тиску 5 МПа протягом 3 годин, що чергуються операціями сушіння і прожарювання каталізатора.

У табл. 1 наведена порівняльна характеристика даних механічної міцності відпрацьованого і свіжого зразків СТК-СМТ, а також свіжого дослідного зразка, після відновлення та після 5 циклів гідротермальної обробки. Вибір числа циклів даної обробки обумовлений результатами попередніх досліджень співробітників ТОВ «Хімтехнологія».

Результати тестування вказують на те, що міцність нового каталізатора перевищує вітчизняний аналог приблизно на 10%. За умови гідротермальної обробки виявляється більш істотне погіршення міцнісних властивостей таблеток каталізаторів від-

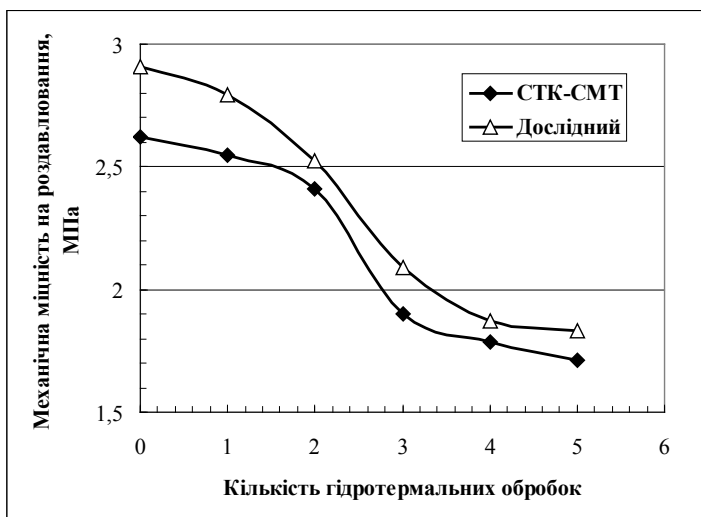


Рис. 3. Залежність механічної міцності зразків каталізатора СТК-СМТ та дослідного від кратності гідротермальної обробки

Механічна міцність зразків каталізатора СТК в різних станах

Таблиця 1

Зразок каталізатора	Механічна міцність при роздавлюванні за утворюючою, МПа		
	Вихідний стан	Відновлений	Відновлений, після 5-кратної гідротермальної обробки
СТК-СМТ (відпрацьований)	1,67	–	–
СТК-СМТ (свіжий)	3,21	2,62	1,71
Дослідний (свіжий)	3,58	2,91	1,83

носно їх вихідного стану. Після даної операції це значення практично співпало з тим, що відповідає відпрацьованому стану. Однак слід відмітити, що десятивідсоткова перевага в даному показнику для дослідного зразка все ж таки зберігалася. Враховуючи попередні підрахунки, а також значення залишкової механічної міцності після такої обробки, можна зробити припущення, що дослідний катализатор СТК повинен мати строк служби на 4-5 місяців довший за подібний показник для його вітчизняного аналога.

Щоб оцінити зміну механічної міцності зразків катализатора СТК-СМТ та дослідного в динаміці, була виявлена її залежність від кратності гідротермальної обробки, яка наведена на рис. 3.

З рис. 3 чітко видно, що обидва зразки мають практично однаковий вид даних залежностей. Після третього циклу гідротермальної обробки спостерігається різке падіння значення механічної міцності таблеток, яке потім уповільнюється.

Таким чином, на основі отриманих даних можна зробити висновок, що термін експлуатації одержаного катализатора складає 5,3-5,4 років за умов: температура 330-400°C, тиск до 4 МПа, об'ємна швидкість за сухим газом до 4000 год⁻¹ та співвідношення водяна пара: газ = 0,6 - 0,8. Це на 4-5 місяців довшо за термін експлуатації вітчизняного аналога СТК-СМТ. Одержані результати досліджень підтверджено актом від ТОВ «Хімтехнологія» (м. Северодонецьк).

Список літератури:

1. Технологія зв'язаного азоту : підручник / [Товажнянський Л.Л., Лобойко О.Я., Слабун І.О. та ін.] ; під ред. О.Я. Лобойко. – Х.: НТУ «ХПІ», 2007. – 536 с.
2. Технологія катализаторів / [Мухленов І.П., Добкина Е.И., Дерюжкіна В.И., Сороко В.Е.] ; под ред. І.П. Мухленова. – Л.: Хімія, 1979. – 328 с.
3. Пат. 40867 Україна, МПК В01J23/86, В01J23/885. Установка для виробництва залізохромового катализатора / Федоров О.М., Ляхов В.П., Лисиця А.З. та ін. ; заявник та патентовласник ТОВ НВК «Альвіго-КС». – № 2000085091 ; заявл. 31.08.2000 ; опубл. 15.08.2001, Бюл. № 7.
4. Комова З.В. Опыт пуска в эксплуатацию катализатора СТК-СМФ конверсии СО / З.В. Комова, Ф.В. Калинин, А.Ю. Калинин, Е.А. Павлюк // Катализ в промышленности. – 2003. – № 2. – С. 89-95.

Гринь Г.И., Ленец А.В., Синческул А.Л., Волобуев М.Н.

Харьковский национальный университет
«Харьковский политехнический институт»

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕРОЯТНОГО СРОКА ЭКСПЛУАТАЦИИ КАТАЛИЗАТОРОВ СРЕДНТЕМПЕРАТУРНОЙ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ СО ПО МЕТОДУ ЭКСПРЕСС-ОЦЕНКИ ИХ КАЧЕСТВА

Аннотация

Среднетемпературная каталитическая конверсия углерода (II) оксида водяным паром что является неотъемлемой частью процесса получения технического водорода, основного компонента синтез-газа (азот-водородной смеси) для производства аммиака. Определение вероятного срока эксплуатации катализаторов Среднетемпературная паровой конверсии СО по методу экспресс-оценки их качества. Экспресс-оценка термостабильности катализатора методом высокотемпературной рентгенографии в реакционных условиях. Механическая прочность образцов катализатора СТК в различных состояниях. Условия использования катализаторов.

Ключевые слова: среднетемпературный конверсия СО, оценка качества, катализаторы конверсии, условия эксплуатации катализаторов, прочность образцов СТК.

Gryn G.I., Lenets A.V., Syncheskul A.L., Volobuyev M.N.

Kharkiv National University "Kharkiv Polytechnic Institute"

DETERMINATION OF THE PROBABLE LIFETIME OF CATALYSTS FOR MEDIUM-TEMPERATURE STEAM REFORMING OF CO USING THE METHOD OF RAPID ASSESSMENT OF THEIR QUALITY

Summary

The medium-temperature catalytic conversion of carbon (II) oxide with water vapor is an integral part of the process of obtaining technical hydrogen, the main component of synthesis gas (nitrogen-hydrogen mixture) for the production of ammonia. Determination of the likely lifetime of catalysts. Medium-temperature steam reforming of CO using the method of rapid assessment of their quality. Rapid assessment of the thermal stability of the catalyst by high-temperature X-ray diffraction under reaction conditions. Mechanical strength of MTC catalyst samples in various states. Conditions of use of catalysts.

Keywords: medium-temperature conversion of CO, quality assessment, conversion catalysts, operating conditions of catalysts, strength of MTC samples.