

заказать компетентное выполнение курсовой работы на <https://diplom-berezniki.ru>

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Федеральное агентство по образованию  
ПЕРМСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ  
**Факультет** очно-заочного обучения  
**Специальность** Химическая технология неорганических веществ  
**Кафедра Химической технологии и экологии**

# ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКАЯ РАБОТА

*Тема: "Катализаторы низкотемпературной конверсии  
производства синтетического аммиака".*

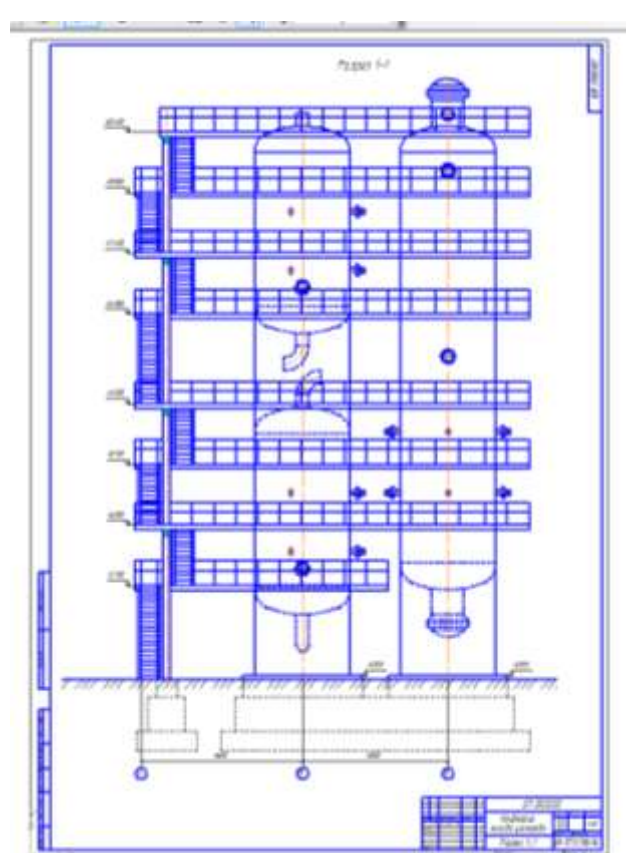
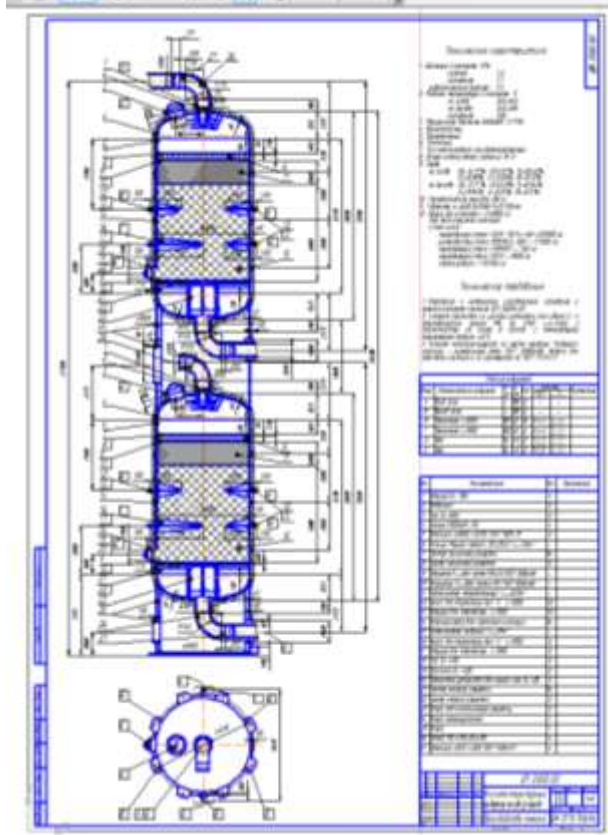
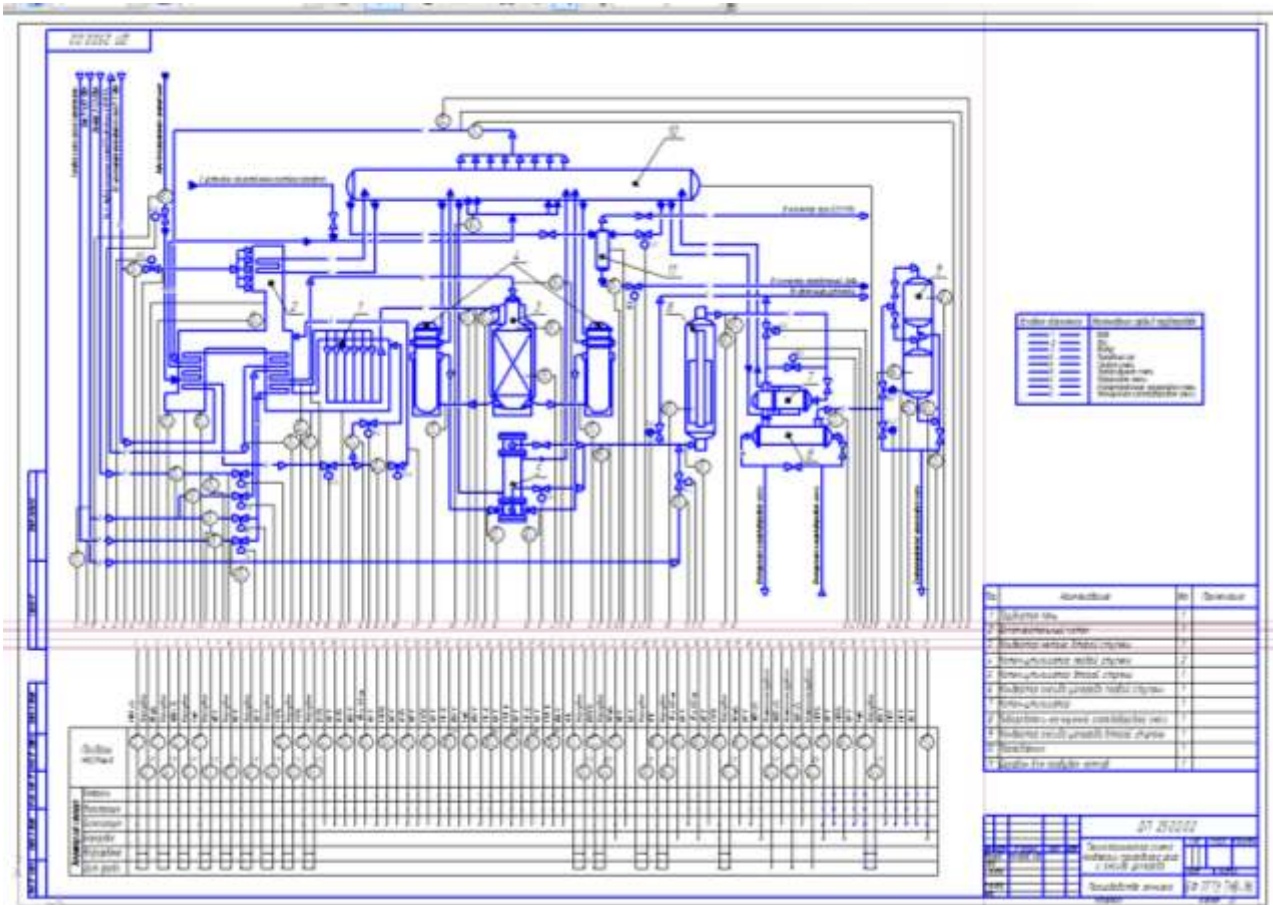
Выполнил: ст. гр. ТНВ

Проверил: к.т.н., доцент

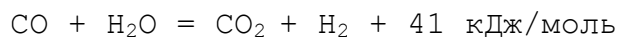
## СОДЕРЖАНИЕ

1.	ВВЕДЕНИЕ.....	3
2.	ПОВЫШЕНИЕ СЕЛЕКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КОНВЕРСИИ ОКСИДА УГЛЕРОДА .....	5
2.1.	ВЛИЯНИЕ ПОБОЧНОЙ РЕАКЦИИ СИНТЕЗА МЕТАНОЛА НА РАБОТУ АГРЕГАТА ПО ПРОИЗВОДСТВУ АММИАКА .....	5
2.1.1.	Потери производительности по аммиаку .....	5
2.1.2.	Качество диоксида углерода .....	5
2.1.3.	Качество технологического конденсата.....	5
2.1.4.	Запах в выбросах CO <sub>2</sub> .....	6
2.1.5.	Природоохранное законодательство.....	6
2.2.	ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ПРОЦЕСС ОБРАЗОВАНИЯ МЕТАНОЛА...6	6
2.2.1.	Рабочая температура .....	6
2.2.2.	Соотношение пар/газ .....	7
2.2.3.	Концентрация СО на входе в реактор НТК .....	7
2.2.4.	Рабочее давление.....	7
2.2.5.	Объемная скорость .....	8
2.2.6.	Селективность катализатора .....	8
2.2.7.	Температура сепарации технологического конденсата .....	8
2.3.	СЕЛЕКТИВНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРОВ НТК ПРОИЗВОДСТВА ICI .....	8
2.4.	СЕЛЕКТИВНОСТЬ СТАНДАРТНОГО КАТАЛИЗАТОРА KATALCO 83-3.....	9
2.5.	СЕЛЕКТИВНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРА KATALCO 83-3S .....	9
2.6.	ПРОМОТИРОВАННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ .....	10
2.7.	СЕЛЕКТИВНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРА KATALCO 83-3K.....	10
2.8.	НОВЕЙШАЯ МОДИФИКАЦИЯ КАТАЛИЗАТОРА НТК - KATALCO 83-3X.....	11
3.	НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КОНВЕРСИЯ ОКСИДА УГЛЕРОДА: КАТАЛИЗАТОРЫ 83-3 .....	13
3.1.	ОПИСАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ.....	13
3.1.1.	Активность .....	13
3.1.2.	Стойкость к каталитическим ядам .....	13
3.2.	К ПРОБЛЕМЕ ПОПАДАНИЯ КАПЕЛЬНОЙ ВЛАГИ НА КАТАЛИЗАТОР НТК .....	14
3.3.	ОЦЕНКА ВРЕМЕНИ ПРЕБЫВАНИЯ КАПЕЛЬНОЙ ВЛАГИ В ВЕРХНЕМ (ИЛИ ЗАЩИТНОМ) СЛОЕ КАТАЛИЗАТОРА .....	16
3.4.	ОТРАВЛЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРА ХЛОРОМ. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЗАЩИТНЫХ СЛОЕВ. ....	17
3.4.1.	Механизм отравления хлором .....	17
3.4.2.	Лабораторные тесты.....	17
3.5.	ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НА СТОЙКОСТЬ КАТАЛИЗАТОРА К ОТРАВЛЕНИЮ ХЛОРОМ .....	18
3.6.	ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ТАБЛЕТКИ .....	19
3.7.	ОПЫТ ЭКСПЛУАТАЦИИ .....	19
3.8.	УВЛАЖНЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРА.....	19
4.	ВЫВОДЫ .....	20
4.1.	ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	20
5.	ЛИТЕРАТУРА.....	21

# 1. ВВЕДЕНИЕ



Одной из важнейших отраслей химической промышленности является производство синтетического аммиака. Продукцией производства аммиака является жидкий аммиак технический. Для синтеза аммиака требуется азотоводородная смесь стехиометрического состава  $\text{H}_2:\text{N}_2 = 3:1$ , которую получают паровоздушной конверсией природного газа. Получаемый газ содержит большое количество оксида углерода, который конвертируют водяным паром для превращения образовавшегося при конверсии метана оксида углерода в водород по реакции:



В промышленности целесообразно проводить реакцию при условиях наиболее полного превращения оксида углерода для получения большего количества водорода. Чем больше в газе остается оксида углерода, тем больше водорода расходуется на его каталитическое гидрирование и тем больше потери азотоводородной смеси с продувками в стадии синтеза аммиака, поэтому осуществляется глубокая каталитическая конверсия до остаточной концентрации оксида углерода 0,2–0,5%. При этом при снижении концентрации оксида углерода на 0,1% количество продувочных газов снижается примерно на 10%, а производительность по аммиаку увеличивается на 0,7–1%.

## 2. ПОВЫШЕНИЕ СЕЛЕКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КОНВЕРСИИ ОКСИДА УГЛЕРОДА

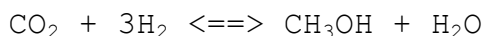
Медь входит как в состав катализатора НТК, так и катализатора синтеза метанола. Хотя в целом катализаторы синтеза метанола, значительно отличаются от катализаторов НТК, тот факт, что на стадии НТК присутствуют оксиды углерода, водород и медная фаза, делает образование метанола в реакторе НТК неизбежным.

За последние несколько лет в связи с повышением требований к активности были произведены существенные усовершенствования катализаторов НТК. Повышение активности сделало возможным снижение рабочей температуры стадии НТК и, таким образом, создало более благоприятные условия равновесия, увеличив в то же время срок пробега катализатора и обеспечив более высокий выход водорода с единицы объема катализатора. Перед разработчиками катализатора стоит задача добиться повышения активности в основной реакции конверсии СО, не увеличив при этом его активность в отношении синтеза метанола.

### 2.1. ВЛИЯНИЕ ПОБОЧНОЙ РЕАКЦИИ СИНТЕЗА МЕТАНОЛА НА РАБОТУ АГРЕГАТА ПО ПРОИЗВОДСТВУ АММИАКА

#### 2.1.1. Потери производительности по аммиаку

В реакторе НТК образование метанола происходит в соответствии со следующим уравнением:



Это означает, что при образовании каждого моля метанола система теряет три моля водорода. Таким образом, при образовании каждой тонны метанола в стандартном аммиачном агрегате теряется приблизительно 1,1 тонны аммиака. При загрузке неселективного катализатора НТК интенсивность образования метанола может достигать 4-5 тонн в сутки, и, следовательно, убытки от потери аммиака могут составить до 250000 \$ США в год.

#### 2.1.2. Качество диоксида углерода

Значительная часть метанола, образующего в реакторе НТК, поступает в систему очистки от СО<sub>2</sub>. Если СО<sub>2</sub> используется для последующей реализации, или же для производства карбамида, то, возможно, потребуется его очистка для достижения необходимого показателя качества продукта по содержанию метанола.

#### 2.1.3. Качество технологического конденсата

Обычной практикой является повторное использование технологического конденсата. При этом производится его отпаривание и возврат в технологическую схему. Любое повышение концентрации метанола в конденсате приводит к затруднениям в его повторном использовании. Это может привести к увеличению затрат, связанных с водоподготовкой, а в

худшем случае возможно потребуются отвод конденсата в сточные воды. Это приведет к еще большему повышению суммарных затрат, а так же создаст проблему обезвреживания сточных вод.

#### **2.1.4. Запах в выбросах CO<sub>2</sub>**

Образующийся на катализаторе НТК метанол вступает в реакцию с содержащимися в технологическом газе небольшими количествами аммиака с образованием аминов. Образующиеся амины поступают в систему очистки от CO<sub>2</sub>, и, в зависимости от конструкции агрегата, возможно будут выбрасываться в атмосферу. Амины обладают очень сильным запахом, ощутимым даже при концентрации 1ppb (одна часть на миллиард). Таким образом, любое повышение образования метанола может приводить к тому, что с подветренной стороны от агрегата будет ощущаться неприятный запах.

#### **2.1.5. Природоохранное законодательство**

Недавние изменения, внесенные в природоохранное законодательство, особенно в США, радикально снизили границы допустимого содержания в промышленных выбросах летучих органических соединений (ЛОС), включая метанол. В результате ужесточения законодательства, операторы ряда агрегатов были вынуждены пойти на реконструкцию линий выбросов из деаэраторов и отпарных колонн технологического конденсата с целью предотвращения выбросов ЛОС в атмосферу. Подобные реконструкции требуют значительных затрат, однако их можно избежать при использовании катализатора НТК с большей селективностью.

### **2.2. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ПРОЦЕСС ОБРАЗОВАНИЯ МЕТАНОЛА**

Реальное количество метанола, образующегося в реакторе НТК, зависит от ряда параметров технологического процесса. Комбинация этих параметров определяет равновесную концентрацию метанола и распределение метанола между жидкой и газообразной фазами при отделении технологического конденсата.

#### **2.2.1. Рабочая температура**

Во многих реакторах НТК интенсивность образования метанола определяется кинетикой соответствующей реакции. Это означает, что скорость реакции чувствительна к изменению температуры – любые технологические изменения, связанные с увеличением температуры, будут способствовать увеличению образования метанола, в то время как изменения, связанные с понижением температуры, положительно скажутся на селективности катализатора. В хорошо спроектированном агрегате при использовании высокоактивного катализатора НТК операторы могут поддерживать температуру на входе в слой катализатора на минимальном уровне. Это не только обеспечивает наиболее благоприятную равновесную концентрацию CO, но также минимизирует образование метанола. Тем не менее, для предотвращения конденсации на катализаторе влаги, обычно принято работать на границе примерно на 20°C выше точки росы.

Для большинства аммиачных агрегатов это условие вынуждает ограничить минимальную температуру на входе до 185–190°C.

### 2.2.2. Соотношение пар/газ

Концентрация метанола в технологическом конденсате во многом зависит от соотношения пар/газ: при его снижении концентрация метанола повышается. Любые технологические изменения, связанные со снижением соотношения пар/газ, в целом благоприятно отражаются на работе реактора вследствие снижения энергетических затрат и перепада давлений. Однако подобные изменения приводят к повышению интенсивности образования метанола на стадии НТК по следующим причинам:

- Снижение соотношения пар/газ создает более благоприятные условия равновесия реакции синтеза метанола.
- Снижение парциального давления пара будет означать повышение парциального давления водорода и оксидов углерода, увеличивая таким образом скорость реакции.
- Снижение соотношения пар/газ увеличит содержание СО на выходе из реактора среднетемпературной конверсии (СТК), что повлечет за собой необходимость повышения температуры на входе в НТК и увеличение образования метанола.
- Снижение соотношения пар/газ приведет к более высокому адиабатическому повышению температуры на стадии НТК, что увеличит скорость образования метанола.
- Снижение соотношения пар/газ приведет к уменьшению образования технологического конденсата и, соответственно, к повышению концентрации в нем метанола.

### 2.2.3. Концентрация СО на входе в реактор НТК

Любые сбои в работе реактора СТК, приводящие к увеличению проскока СО, станут причиной увеличения количества метанола, образующегося в реакторе НТК. Причины заключаются в более высоком парциальном давлении СО, а так же в повышении температуры на выходе из реактора НТК вследствие экзотермической конверсии дополнительного количества СО.

### 2.2.4. Рабочее давление

Реакция образования метанола чувствительна к изменению давления, и любые технологические изменения, связанные с повышением давления технологической схемы подготовки синтез-газа приведут к повышению образования метанола. Большинство аммиачных агрегатов работают в условиях строгих ограничений давления, поэтому этот параметр вряд ли может свободно использоваться с целью подавления образования метанола.

### 2.2.5. Объемная скорость

Как правило, образование метанола определяется кинетикой процесса, и любое снижение объемной скорости ведет к увеличению времени пребывания технологического газа в реакторе и способствует образованию метанола. Улучшенные характеристики современных катализаторов НТК позволяют уменьшить объем загружаемого катализатора и за счет этого увеличить объемную скорость. Тем не менее, известны случаи, когда загрузка большего объема катализатора, имевшая целью увеличение срока его эксплуатации, приводила к повышенному уровню образования метанола.

### 2.2.6. Селективность катализатора

Состав, процедура изготовления и контроль за качеством катализатора во многом определяют его селективность в отношении реакции образования метанола. Так как в типовых условиях образования метанола определяется кинетикой процесса, то селективность катализатора НТК оказывает непосредственное влияние на концентрацию метанола на выходе из реактора НТК.

### 2.2.7. Температура сепарации технологического конденсата

В большинстве аммиачных агрегатов сепарация конденсата осуществляется после реактора НТК перед стадией очистки от  $\text{CO}_2$ . Часть побочного продукта конденсируется вместе с водой, другая часть поступает в систему очистки от  $\text{CO}_2$ . Соотношение количеств метанола в жидкой и газообразной средах в первую очередь зависит температуры в сепараторе. В агрегатах, где температура сепарации высока ( $120-130^\circ\text{C}$ ), около 75% метанола остается в газообразном состоянии. В агрегатах, где применяется более глубокое охлаждение синтез-газа, около 80% метанола останется в конденсате. Это распределение зависит от соотношения пар/газ, от давления и от количества стадий сепарации. Данные соответствующего парожидкостного равновесия могут быть использованы для точного вычисления распределения метанола между жидкой и газообразной фазами и позволяет количественно описать влияние снижения температуры сепарации на количество метанола, поступающего на стадию очистки от  $\text{CO}_2$ .

## 2.3. СЕЛЕКТИВНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРОВ НТК ПРОИЗВОДСТВА ICI

Компанией Syntex проводятся исследования, направленные на достижение оптимального сочетания технологических характеристик катализаторов НТК. Необходимо принимать во внимание следующие качества:

- **Активность** – способность катализатора ускорять реакцию конверсии  $\text{CO}$ .
- **Механическая прочность** – способность катализатора противостоять неблагоприятным технологическим условиям, включая конденсацию на нем влаги, и не проявлять повышение перепада давления.



- *Селективность* – способность катализатора ускорять именно целевую реакцию конверсии СО, не создавая благоприятных условий для образования метанола.
- *Емкость по катализаторным ядам* – способность катализатора поглощать катализаторные яды даже будучи дезактивированным и, таким образом, предохранять нижележащие активные слои катализатора.

#### *2.4. СЕЛЕКТИВНОСТЬ СТАНДАРТНОГО КАТАЛИЗАТОРА KATALCO 83-3*

Стандартным катализатором НТК компании Synetix является катализатор серии KATALCO 83-3. Этот катализатор был разработан в начале 1990-х годов и представляет собой катализатор с улучшенными показателями механической прочности и активности. Главная особенность производства KATALCO 83-3 заключается в наличии дополнительной стадии пост-обработки таблеток катализатора (Post Pellet Treatment – PPT). PPT – это серия химических и термических процессов, применяемых после формирования тел катализатора. Основным эффектом, достигаемым на стадии PPT – максимальное увеличение механической прочности катализатора. Кроме того, эта операция улучшает также и селективность катализатора. Состав большинства катализаторов НТК предполагает четкую зависимость изменения активности в отношении конверсии СО и синтеза метанола. Любые изменения в процессе производства катализатора, направленные на ускорение реакции конверсии СО, влекут за собой также и ускорение синтеза метанола. Наличие стадии PPT увеличивает активность катализатора по отношению к целевой реакции, снижая в то же время активность в отношении побочной реакции. Таким образом обеспечивается более высокая, по сравнению с другими катализаторами НТК, селективность.

#### *2.5. СЕЛЕКТИВНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРА KATALCO 83-3S*

В 1995 году от одного из ведущих производителей аммиака в Европе поступило сообщение о высоком уровне образования метанола в реакторе НТК. Причиной этого явились определенные условия, вынудившие повысить температуру на входе реактора НТК. Одним из последствий высокой температуры на входе было повышение интенсивности образования метанола, что привело к повышению концентрации аминов и, таким образом, вызвало проблему запаха в парогазовых выбросах системы очистки от СО<sub>2</sub>. Проблема образования метанола обострилась недавней реконструкцией агрегата, которая была направлена на снижение соотношения пар/газ с целью повышения экономичности. Synetix сосредоточил усилия по решению возникшей проблемы на трех направлениях:

- Создание улучшенной модификации катализатора KATALCO 83-3, имеющего спецификацию KATALCO 83-3S и отличающегося более низкой активностью по отношению к реакции синтеза метанола.
- Определение оптимального объема загрузки с учетом стандартного четырехгодичного цикла проведения капитальных ремонтов. Повышенная емкость по катализаторным ядам катализаторов серии KATALCO 83-3 позволяет снизить объем загружаемого катализато-

ра, что приводит к сокращению времени пребывания и снижению уровня образования метанола.

- Увеличение соотношения пар/газ в реакторе НТК также способствует снижению уровня образования метанола.

Сочетание технических изменений, оптимальный объем загрузки катализатора и усовершенствованная технология его производства привели к снижению уровня образования метанола более чем на 70% и устранили проблему запаха.

## *2.6. ПРОМОТИРОВАННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ*

С недавних пор стало ясно, что промотирование стандартного медь-цинк-алюминиевого катализатора НТК малыми количествами щелочных металлов может улучшить его селективность. Эта закономерность широко использовалась в производстве катализаторов НТК компании BASF, которая обладает рядом патентов в этой области. В 1997 году компания Syntetix приобрела бизнес катализаторов синтез - газа BASF и в том числе эксклюзивные права в отношении патентов BASF по промотированию катализаторов НТК щелочными металлами.

Хотя целый ряд катализаторов НТК компании BASF, таких как КЗ-110/1 и КЗ-111, обладает высокой селективностью, катализаторы серии KATALCO 83-3 превосходят их по механической прочности и способности поглощения ядов. Создававшаяся ситуация позволила соединить лучшие свойства катализаторов BASF и ICI.

## *2.7. СЕЛЕКТИВНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРА KATALCO 83-3K*

В 1997 году компания Syntetix начала интенсивную работу, направленную на разработку катализатора, который сочетал бы в себе повышение селективности (за счет использования процесса промотирования, запатентованного BASF) и эксплуатационные преимущества катализаторов серии KATALCO 83-3. Эта работа завершилась созданием в 1997 году усовершенствованного катализатора KATALCO 83-3K. В состав катализатора входит определенное количество щелочного металла для подавления активности в отношении синтеза метанола без существенного влияния на другие свойства.

KATALCO 83-3K был впервые выпущен на рынок в 1997 году. Результаты промышленных испытаний позволили предположить, что использование данного продукта приведет к снижению образования метанола на 60% по сравнению с обычными катализаторами НТК. Первая же промышленная загрузка выявила более существенное, чем ожидалось снижение образования метанола.

Другие ключевые качества KATALCO 83-3K, такие как активность, механическая прочность и способность к поглощению ядов, были также тщательно проверены на предмет влияния на них дополнительного промотора. На основе известных условий эксплуатации, с учетом ожидаемой активности катализатора, был составлен предварительный температурный профиль первой промышленной загрузки. Хорошее соответствие теоретических и реальных производственных данных подтверждают высокую активность KATALCO 83-3K в реакции низкотемпературной конверсии CO.

Обычный механизм дезактивации катализаторов НТК связан с загрязнением входящих газов небольшими количествами серы и хлора. Эти яды в небольших количествах присутствуют в сырьевом газе, и они не могут быть полностью удалены стандартной системой очистки исходного сырья. Они могут также присутствовать в технологическом воздухе, подаваемом на вторичный риформинг (содержание загрязняющих примесей в воздухе зависит от места расположения агрегата). Таким образом, реальный уровень дезактивации катализатора НТК зависит от конкретных особенностей каждого отдельного предприятия, хотя накопленный опыт позволил компании Syntex определить среднестатистические скорости дезактивации катализаторов НТК. Основываясь на предыстории работы катализатора в первом агрегате, загруженном катализатором KATALCO 83-3К, мы смогли оценить степень прохождения реакции над первой установленной термопарой, что соответствовало верхним 26% слоя катализатора. Постепенно, по мере отравления верхних слоев катализатора, реакционный профиль перемещается в нижние слои, тогда как реакция в верхних слоях идет на убыль.

## 2.8. НОВЕЙШАЯ МОДИФИКАЦИЯ КАТАЛИЗАТОРА НТК - KATALCO 83-3X

После успешного выпуска на рынок в 1997 году катализатора KATALCO 83-3К компания Syntex продолжила разработки в области усовершенствования катализаторов НТК. В некоторых областях рынка требовался катализатор НТК с еще более меньшим образованием метанола, чего удалось достичь с появлением нового катализатора KATALCO 83-3X. Новый катализатор значительно превосходит катализатор KATALCO 83-3К. Рецепт катализатора включает усовершенствованную комбинацию щелочных металлов, которая способствует еще более значительному подавлению реакции образования метанола, не оказывая при этом влияния на способность катализатора к активной конверсии CO. Образование на нем метанола составляет 15% от значения, которое имеет место при использовании традиционных катализаторов НТК.

### Относительная активность по реакции синтеза метанола

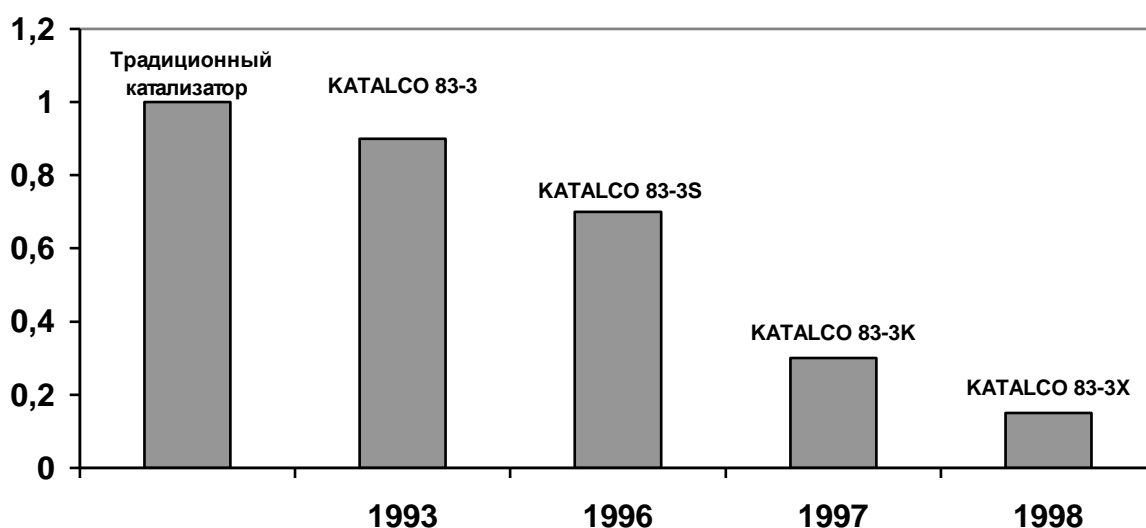


Рис. 1. Улучшение селективности катализаторов серии KATALCO 83-3.

Катализатор КАТАЛСО 83-3X был впервые выпущен на рынок в 1998 году. В данный момент в мире работают три загрузки этого катализатора. Начальный период эксплуатации подтвердил его высокую активность в отношении конверсии CO, а также снижение уровня образования метанола по сравнению с другими катализаторами.

### 3. НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КОНВЕРСИЯ ОКСИДА УГЛЕРОДА: КАТАЛИЗАТОРЫ 83-3

#### 3.1. ОПИСАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ

До середины 1980-х годов фирма Ай Си Ай Каталко производила исключительно удачный медно-цинковый катализатор серии 52 для низкотемпературной конверсии СО на носителе из оксида алюминия. Чтобы сохранить лидирующие позиции, Ай Си Ай Синетикс постоянно улучшает существующие и разрабатывает новые типы катализаторов. В результате в середине 1980-х годов катализатор серии 52 был заменен новой разработкой – 53-1, на смену которой, в свою очередь, в начале-середине 1990 годов пришел катализатор серии КАТАЛКО 83.

Катализаторы низкотемпературной конверсии выпускаются двух размеров. Большой размер имеет большую механическую прочность и более низкий перепад давлений, а меньший размер – более высокую активность и улучшенные самозащитные свойства. На практике катализатор меньшего размера часто загружается поверх основного объема катализатора в качестве защитного слоя – это обеспечивает достаточно длительный срок службы без существенного увеличения перепада давлений. Катализатор меньшего размера обычно загружается в количестве 10-20% от суммарного объема загрузки. Катализатор КАТАЛКО 83-3 имеет большой размер, а КАТАЛКО 83-3М – меньший.

#### 3.1.1. Активность

Реакция конверсии при температурах 200-220°C протекает в диффузионной области и, следовательно, активность катализатора связана с площадью его поверхности. Площадь поверхности данного типа катализатора зависит от размера тел катализатора – чем меньше их размер, тем больше площадь поверхности, и, соответственно, активность.

#### 3.1.2. Стойкость к каталитическим ядам

Типичными ядами для катализатора низкотемпературной конверсии оксида углерода являются соединения серы и хлора, которые вводятся с природным газом и/или технологическим воздухом.

**Отравление серой.** Еще до входа в реактор низкотемпературной конверсии соединения серы конвертируются в сероводород, который хемосорбируется на свободной поверхности частиц меди, а затем мигрирует и поглощается частицами оксид цинка. Как только наступает насыщение по оксиду цинка, сероводород начинает взаимодействовать с кристаллитами меди, что приводит к их блокированию и сильному падению активности. Лабораторные испытания и анализ выгруженного отравленного катализатора подтверждает линейную зависимость между площадью удельной поверхности и емкостью катализатора по сере. Большая площадь удельной поверхности частиц оксида цинка катализатора Ай Си Ай 83-3 и высокая доступность пор обеспечивают крутой профиль концентраций сероводорода, что приводит к его задерживанию верхней частью катализаторного слоя.

**Отравление хлором.** Хлор отравляет катализатор низкотемпературной конверсии другим образом: его соединения реагируют с медью с образованием  $\text{CuCl}_2$ , который имеет низкую температуру плавления. Это означает, что частицы образующегося хлорида меди будут легко сливаться друг с другом и удельная поверхность, а следовательно, и активность, будут, таким образом, падать. Этот эффект является основной причиной того, что отравление хлором оказывается гораздо более серьезным, чем серой. Ухудшение качества катализатора в этом случае уже не носит характер простого блокирования поверхности, как в случае серы. Более того, хлор проявляет большее сродство к свободным кристаллитам меди, а не к кристаллитам, уже содержащим хлорид меди. Хлор лучше связывается с медью и, поэтому, не мигрирует на цинк. При высоком содержании в синтез-газе каталитических ядов рекомендуется использовать катализатор Ай Си Ай 83-3, позволяющий свести к минимуму эффект отравления. Этот катализатор производится по оригинальной технологии совместного осаждения, в результате чего получается губчатая структура. Кристаллиты меди располагаются в щелях этой структуры, чем создается физический барьер между кристаллитами меди, не позволяющий им сливаться. Поэтому данный катализатор сохраняет свою активность практически неизменной в течение длительного периода времени.

Анализ образцов выгруженного катализатора низкотемпературной конверсии свидетельствует о том, что, яды в основном, поглощаются внешней поверхностью таблеток катализатора, т.е. поглощение ядов протекает в диффузионной области и таблетки меньшего размера катализатора Ай Си Ай 83-3 будут иметь повышенную емкость по сере и хлору.

### *3.2. К ПРОБЛЕМЕ ПОПАДАНИЯ КАПЕЛЬНОЙ ВЛАГИ НА КАТАЛИЗАТОР НТК*

Конденсация на катализаторе НТК капельной влаги является одной из серьезных проблем в работе агрегата аммиака и крайне нежелательна, так как приводит к ряду отрицательных последствий, в частности:

- ◆ К вымыванию каталитических ядов (в первую очередь хлора) из верхнего слоя катализатора, из-за чего происходит преждевременное отравление и выход из строя ниже лежащего активного катализатора
- ◆ К разрушению катализатора, образованию большого количества пыли и резкому возрастанию гидравлического сопротивления потоку технологического газа
- ◆ К уносу разрушенного катализатора из аппарата НТК и накоплению пыли ниже по технологической схеме

В отдельных случаях конденсация может вызвать необходимость временной остановки всего агрегата (или временного вывода из эксплуатации стадии НТК) для перегрузки катализатора.

Использование защитных слоев, связывающих каталитические яды, содержащиеся в технологическом газе, в случае конденсации на катализаторе НТК влаги оказывается неэффективным, так как практически все неорганические хлориды хорошо растворяются в воде (кроме хлорида серебра). Данные по растворимости некоторых неорганических хлоридов приводятся в таблице.



Таблица

Соединение	Количество вещества, насыщающее 100 г воды при 100 °С, г	Комментарий
NaCl	39.2	Хорошо растворим в воде
BaCl <sub>2</sub>	57.1	Хорошо растворим в воде
FeCl <sub>2</sub>	94.2	Хорошо растворим в воде
AgCl <sub>2</sub>	0.002	Практически нерастворим в воде
PbCl <sub>2</sub>	3.25	Мало растворим в воде

С точки зрения предохранения катализатора от разрушения использование защитного слоя также абсолютно неэффективно. При попадании на катализатор капельной влаги она не задерживается в верхнем (или защитном слое), а увлекается вниз потоком технологического газа и орошает довольно большой объем катализатора, приводя к его разрушению и одновременно размывая хлориды.

### 3.3. ОЦЕНКА ВРЕМЕНИ ПРЕБЫВАНИЯ КАПЕЛЬНОЙ ВЛАГИ В ВЕРХНЕМ (ИЛИ ЗАЩИТНОМ) СЛОЕ КАТАЛИЗАТОРА

Защитный слой, обычно составляющий 5% от общего объема загружаемого катализатора НТК, имеет небольшую толщину (для агрегатов ТЭС при загрузке 70 м<sup>3</sup> катализатора НТК объем защитного слоя составит 3,5 м<sup>3</sup>, что для реактора внутренним диаметром 5 м обусловит толщину всего лишь около 18 см). Время пребывания технологического газа в таком слое очень мало, поэтому капельная влага не успеет испариться. Например, при расходе технологического газа (сухого) 200000 Нм<sup>3</sup>/час и соотношения пар/газ 0,5 для типичных на входе в реактор НТК температуры и давления (200 °С и 30 атм, изб.) фиктивная скорость газа для реактора диаметром 5 м (и площадью поперечного сечения 19,6 м<sup>2</sup>) составит:

$$200000 * (1 + 0,5) * [(273+200)/273] / 31 / 3600 / 19,6 = 0,237 \text{ м/с}$$

При доле свободного объема в слое катализатора 0,4 истинная скорость газа (т.е. в каналах, образованных пустотами между таблетками катализатора) составит:

$$0,237 / 0,4 = 0,594 \text{ м/с}$$

Время пребывания в защитном слое:

$$0,18 / 0,594 = 0,3 \text{ с}$$

за 0,3 с может произойти испарение лишь ничтожно малого количества капельной влаги, в то время как ее основное количество вместе с потоком технологического газа пройдет через защитный слой и увлажнит значительный объем нижележащего катализатора. Увеличение толщины защитного слоя до 10-15% от всего объема катализатора НТК не имеет смысла, так как это вызовет уменьшение объема активного катализатора и в то же время не приведет к заметному увеличению времени пребывания в защитном слое.



Так как защитный слой практически не обладает активностью по основной реакции конверсии CO, возрастания температур на нем, обусловленного протеканием экзотермической реакции конверсии, не происходит, поэтому испарение основного количества капельной влаги, а следовательно, и разрушение катализатора, произойдет ниже защитного слоя, в основном объеме катализатора, особенно в реакционной зоне, где имеет место соответствующее возрастание температуры и обеспечивается наличие дополнительного тепла для испарения конденсата.

Таким образом, наилучшим способом свести к минимуму последствия увлажнения катализатора НТК является, в первую очередь, создание механически прочного катализатора, обладающего в то же время высокой активностью и ядостойкостью.

Катализаторы KATALCO™ 83-3 обладают всеми необходимыми качествами и рекомендуются для загрузки в аппараты низкотемпературной конверсии на агрегатах аммиака.

### *3.4. ОТРАВЛЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРА ХЛОРОМ. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЗАЩИТНЫХ СЛОЕВ.*

#### *3.4.1. Механизм отравления хлором*

Хлориды, содержащиеся в технологическом газе, реагируют с входящей в состав катализатора НТК медью, в результате чего образуется хлорид меди, имеющий температуру плавления 430°C. Из-за этой относительно низкой температуры хлорид меди ускоряет процесс слияния кристаллитов меди, уменьшая площадь ее удельной поверхности и, следовательно, подавляя активность катализатора. По этой причине на поверхности современных катализаторов НТК медь обычно равномерно и хорошо распределяется по поверхности, сводя к минимуму эффект воздействия хлора.

#### *3.4.2. Лабораторные тесты*

Стандартный тест состоит в измерении степени конверсии CO в микрореакторе, загруженного катализатором с рабочим объемом слоя 0.393 мл, поверх которого укладывается защитный слой объемом 0.197 мл. Тест проводится при давлении 27 атм, температуре 220°C и содержании HCl в потоке газа 5 ppm. Такое высокое содержание яда необходимо для достижения эффекта отравления катализатора в течение достаточно короткого периода времени. Степень конверсии CO измеряется по фиксированной объемной скорости за приблизительно трое суток. При этих условиях определяется зависимость времени пробега катализатора от суммарного количества хлора, которое поступило с газом.

Результаты теста, иллюстрирующие работу различных защитных слоев, показаны на Рис. 2. Очевидно, что корундовые сферы, которые были уложены поверх катализатора в микрореакторе А – плохо защищают катализатор от хлора. Результаты, полученные для реакторов В и С существенно лучше и в пределах точности эксперимента совпадают. Катализатор LSK, загруженный в качестве лобового слоя в реактор В, и Katalco 83-3 (реактор С) имеют практически одинаковые защитные свойства при воздействии на них хлора. Это свидетельствует о том, что катализатор

83-3 не требует специального защитного слоя и хорошо защищает сам себя.

**Зависимость степени конверсии CO от времени для катализатора 83-3 с разными лобовыми слоями: А - корундовые шары, В - катализатор LSK, С - катализатор 83-3**

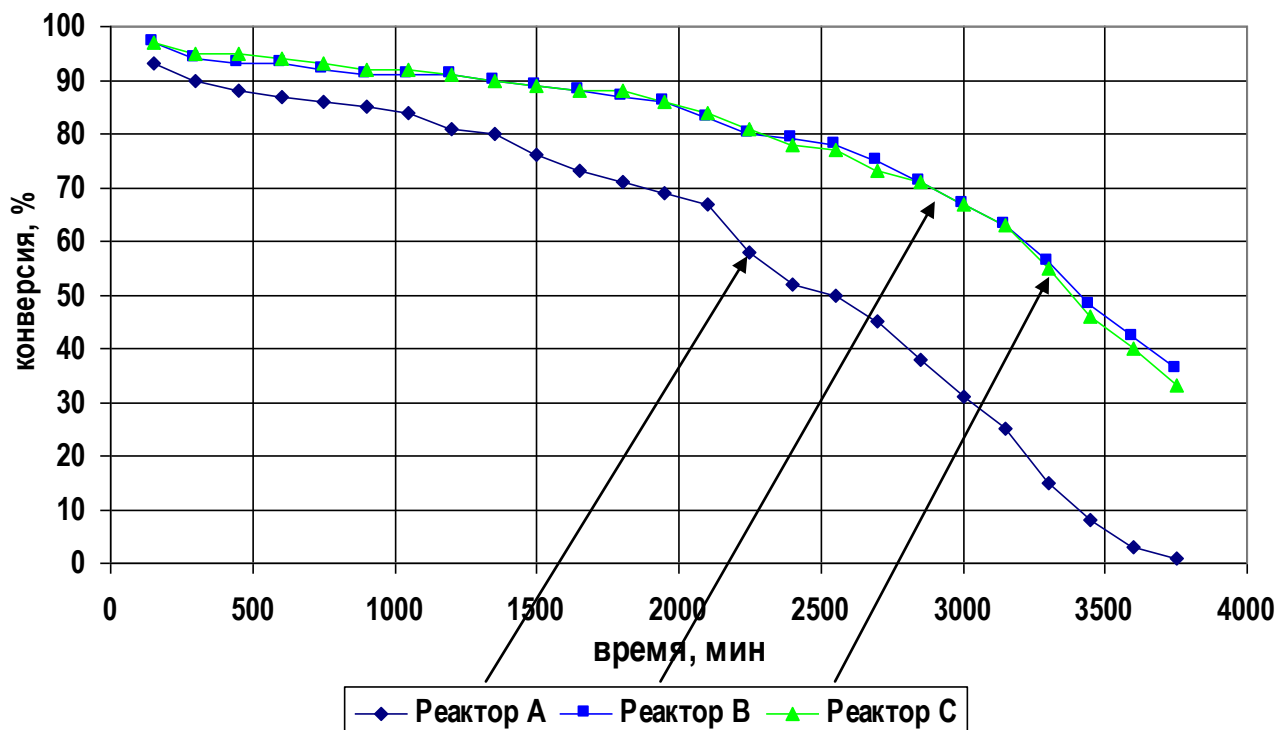


Рис. 2

По такой схеме было проведено довольно много испытаний, в которых в качестве лобового слоя поверх катализатора 83-3 загружались другие катализаторы (83-3К, 83-3Х, катализаторы других компаний) и отслеживалось изменение активности во времени. Результаты подтверждают хорошие самозащитные свойства катализаторов серии 83-3.

### *3.5. ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НА СТОЙКОСТЬ КАТАЛИЗАТОРА К ОТРАВЛЕНИЮ ХЛОРОМ*

Специальные катализаторы 83-3К и 83-3Х разрабатывались с целью подавить образование побочного метанола.

Результаты испытаний свидетельствуют о том, что более селективные катализаторы имеют и большую способность к поглощению хлора.

Термодинамика образования хлоридов позволяет определить, какие хлориды образуются легче, а какие труднее. На Рис. 3 приводятся константы равновесия образования хлоридов из карбонатов различных металлов. Чем выше значение константы, тем легче образуется хлорид. Например, карбонаты кадмия и бария в этом смысле незначительно отличаются от карбоната цинка, следовательно, добавление в катализатор этих металлов не приведет к существенному увеличению емкости по хлору. Наилучшей добавкой является цезий, следующий (из наиболее дос-

тупных и недорогих металлов) идет калий. Очевидно, что карбонаты цезия и калия связывают хлор лучше, чем кадмия, бария и цинка.

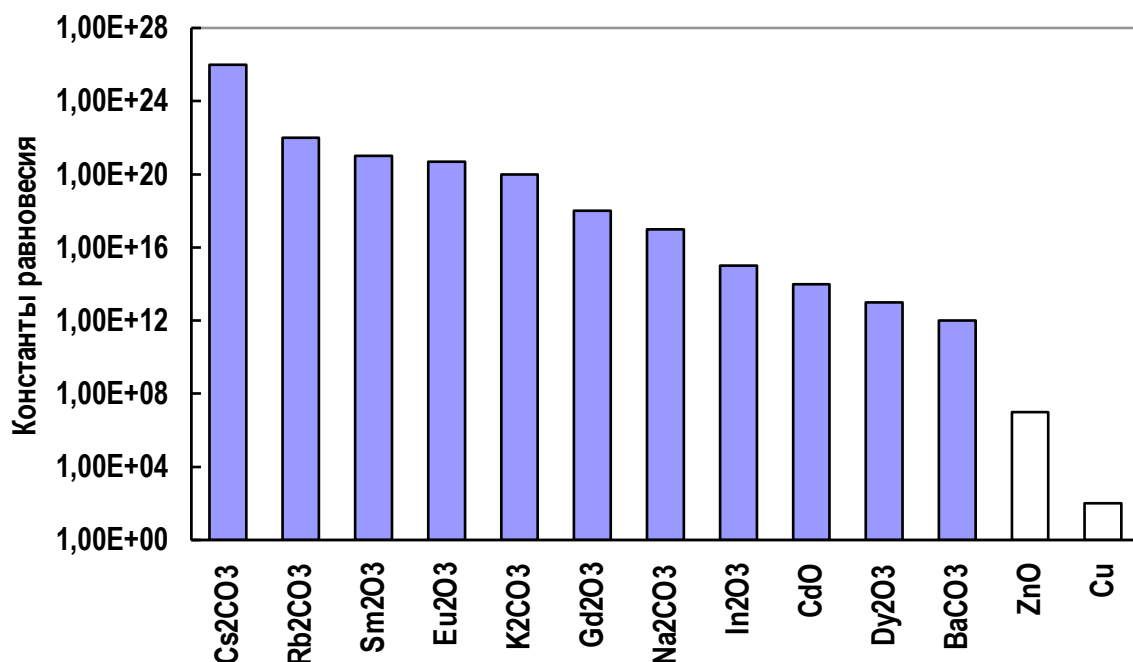


Рис. 3

### 3.6. ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ТАБЛЕТКИ

Чем меньше размер таблетки катализатора, тем лучше его способность удерживать хлор и, следовательно, самозащитные свойства, так как наблюдаемая скорость поглощения хлора определяется скоростью диффузии в порах (т.е. реакция протекает в диффузионной области). Так, при одинаковом количестве поглощения хлора большая степень конверсии CO сохраняется для тех таблеток, размер которых меньше. Для таблеток катализатора 83-3М размером 3.1 x 3.1 мм емкость по хлору будет на 25% больше, чем для 83-3 размером 5.2 x 3.0.

### 3.7. ОПЫТ ЭКСПЛУАТАЦИИ

В защитный слой загружается обычно 15-20% (от общего объема) катализатора с меньшим размером таблетки – 83-3М.

### 3.8. УВЛАЖНЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРА

Хлориды всех упомянутых выше металлов водорастворимы, поэтому при попадании на катализатор капельной влаги они неизбежно будут размываться и отравлять нижележащий активный катализатор, поэтому предпочтительным оказывается катализатор, имеющий максимальную разрушающую нагрузку. Катализаторы серии 83-3 имеют самую высокую прочность, особенно в восстановленном состоянии из используемых в настоящее время в мире.

## 4. ВЫВОДЫ

- Отравление хлором приводит к слиянию отдельных кристаллитов меди, в результате чего уменьшается площадь удельной поверхности меди и подавляется активность катализатора.
- Лабораторные испытания показывают, что катализатор 83-3 сам по себе обладает защитными свойствами, по крайней мере не хуже, чем специально разработанные защитные слои
- Добавки калия и цезия гораздо более эффективны, чем добавки кадмия или бария. Данный вывод подтверждается и термодинамическими соображениями.
- Таблетки меньшего размера поглощают большее количество хлора.
- Увеличение количества бария или кадмия по сравнению с небольшими количествами калия и/или цезия в целом неэффективно, так как сильно уменьшит активность по основной реакции конверсии CO
- Хлориды всех упомянутых выше металлов водорастворимы, поэтому при увлажнении будут размываться вниз по слою. Для случаев попадания капельной влаги на поверхность катализатора исключительно важно, чтобы катализатор имел высокую механическую прочность и разрушался в минимальной степени. Катализаторы серии 83-3 имеют наиболее высокую прочность из всех применяемых в настоящее время катализаторов низкотемпературной конверсии.

### 4.1. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Повышение селективности катализаторов НТК становится все более важным вопросом в производстве аммиака, поскольку позволяет повысить производительность агрегата и удовлетворить требования природоохранного законодательства. Компания Syntex предвосхитила эти рыночные запросы и продолжает удовлетворять их, выпуская все более совершенные варианты катализаторов. Последняя модификация, катализатор КАТАЛСО 83-3Х, была недавно выпущена на рынок. Этот продукт, уже используемый в производственных масштабах, снижает образование метанола на 80% по сравнению с другими доступными катализаторами НТК, не уступая им в активности по реакции конверсии CO, в механической прочности и способности поглощения ядов.

## 5. ЛИТЕРАТУРА

- 1.Ганз С.Н. "Синтез аммиака", Киев, 1983.
- 2.Семенов В.П. "Синтез аммиака", М., 1985.
- 3.Атрощенко В. И. "Курс технологии связанного азота", М., 1969.