

УДК 661.536.08

Е. В. Цалко, А. А. Михеев

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ПРОИЗВОДСТВЕ АММИАКА. СТАДИЯ КОНВЕРСИИ ОКСИДА УГЛЕРОДА (II)

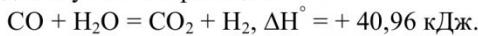
Конверсия оксида углерода (II) (CO) является одной из определяющих стадий в производстве синтетического аммиака.

Главной целью процесса является максимально полное получение целевого продукта – водорода. Кроме того, CO служит балластом, накапливается в синтез-газе и удаляется при продувке вместе с водородом.

Практика показывает, что при снижении концентрации CO на 0,1 % количество продувочных газов снижается на 10 %, а производительность по аммиаку увеличивается на 1 %.

Поскольку процесс конверсии CO является катализитическим, первостепенное значение приобретает рациональный выбор высокоселективных катализаторов.

Рассмотрим применение катализаторов в производстве аммиака на стадии конверсии CO. Конверсия оксида углерода (II) водяным паром протекает в две ступени по реакции:



Состояние равновесия данной реакции определяется температурой и концентрацией реагирующих веществ. Повышение температуры, согласно принципу Ле-Шателье, сдвигает равновесие реакции влево, т.е. в сторону уменьшения выхода водорода, поэтому в процессе конверсии оксида углерода требуется отвод тепла [1].

На каждой ступени конверсию проводят при различных температурах: наибольшей на первой и наименьшей на второй ступени. Высокая температура на первой ступени обеспечивает высокую скорость конверсии большого количества CO, при этом допускается некоторая неполнота конверсии. На второй ступени температуру поддерживают более низкую, чтобы обеспечить более полную конверсию CO.

Обычно проведение двухступенчатой конверсии позволяет сократить расход пара и повысить степень конверсии.

Конверсия CO I ступени осуществляется на среднетемпературном (СТК) железохромовом катализаторе, при объемной скорости 2120 ч⁻¹. Температура после конвертора CO I ступени не более 450 °C, объемная доля CO не более 4,0 %, объемное соотношение пар:газ = (0,56-0,66):1.

Конверсия CO II ступени осуществляется на низкотемпературном (HTK) цинкхроммедином катализаторе при объемной скорости 2870 ч⁻¹. Температура после конвертора CO II ступени не более 260 °C, объемное соотношение пар:газ = (0,43÷0,54): 1, объемная доля CO не более 0,65 % [2].

На сегодняшний день многие компании могут предложить свою линию промышленных конверсионных катализаторов имеющих широкий диапазон эксплуатационных режимов.

Катализатор А-СТК

Данный катализатор предлагает ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза», который является специализированным предприятием по производству широкого спектра катализаторов, адсорбентов, носителей для катализаторов, осушителей и цеолитов, а также продукции органического синтеза. Продукция завода зарекомендовала себя на нефтеперерабатывающих, химических, азотных, газоперерабатывающих и других заводах России, ближнего и дальнего зарубежья [3].

Катализатор А-СТК предназначен для среднетемпературной паровой конверсии CO в процессах производства аммиака, водорода, а также для очистки газовых выбросов от оксида углерода и органических примесей. Представляет собой оксиды железа, хрома, марганца, меди и промоторы, повышающие активность и стабильность катализатора, может выпускаться в виде таблеток или экструдатов.

Катализатор СТК

Катализаторы марки СТК предлагает ЗАО «Самарский завод катализаторов», который специализируется по выпуску высокоэффективных катализаторов по заявке предприятий. Обеспечивает предприятия химической, нефтехимической, нефтеперерабатывающей промышленности катализаторами на базе «Самарского серного завода». Входит в структуру холдинговой компании ООО «Отечественный катализатор» [4].

Катализатор конверсии CO водяным паром работает при 200–450 °C, предназначен для использования в I ступени конверсии CO в аммиачных агрегатах. По своим свойствам близок к катализатору HTK-8, обладает бифункциональной способностью, сохраняет свою активность после перегревов в реакционной среде до 600 °C.

Использование катализаторов СТК-HTK-8 в аммиачных агрегатах вместо СТК-HTK-4 позволяет в течение 4–5 лет без перегрузки получать остаточное содержание CO 0,1–0,2 % об. (вместо 0,4 % об. при использовании аналогов) и экономить при этом 20–30 м³ природного газа на 1 т аммиака.

Катализатор HTK-8

Является наиболее эффективным катализатором из катализаторов такого типа: например по сравнению с HTK-4 (табл. 1 [3]) его активность и стабильность выше в 2–3 раза. Кроме того, ката-

лизатор способен сохранять свою активность после перегревов в реакционной среде до 550 °C (против 400–450 °C у известных катализаторов). Большое преимущество НТК-8 в его бифункциональной способности: ускорять реакцию конверсии CO водяным паром, начиная с 200 °C; поглощать каталитические яды своим лобовым слоем, предохраняя от отравления основную массу катализатора, значительно удлиняя срок его службы.

Катализатор К-СО

ЗАО «Катализатор», организованное на базе производства катализаторов АО «Дорогобуж», представляет собой одно из самых крупных производств в России. До 1990 года не только полностью обеспечивало потребность в катализаторах крупнотоннажных установок по производству аммиака и технического водорода в рамках бывшего союза (более 50 установок), но и экспортirовало катализаторы в страны Азии, Восточной Европы. За указанный период катализаторное производство успешно конкурировало с зарубежными фирмами. Катализаторы экспонировались на многих международных выставках [5].

В настоящее время освоен ряд новых технологий приготовления катализаторов, например,

катализатор низкотемпературной конверсии CO – К-СО (табл. 2), который имеет существенные преимущества перед аналогом НТК-4, НТК-9:

- высокая активность и селективность контакта достигнута за счет оптимизации состава, минимального размера кристаллитов активного компонента;
- максимальная термостабильность достигнута за счет применения в качестве носителя высокотемпературного алюмокальциевого цемента и связывания основных карбонатов меди и цинка в изоморфное соединение;
- абсолютно устойчив к воздействию воды и пара;
- обеспечивает высокую эффективность процессов паровой конверсии CO на установках получения водорода, синтеза метанола, синтеза аммиака и в процессах гидрирования;
- за счет высокой степени конверсии CO достигаются благоприятные условия эксплуатации катализатора метанирования, снижаются продувки инертов, оптимизируется состав газовой смеси, тем самым облегчается режим эксплуатации головного компрессора и увеличивается производительность агрегата на 5–7 т аммиака в сутки;

Таблица 1. Физико-химические характеристики катализаторов НТК-4, НТК-4К

Состав	HTK-4	HTK-4К
Внешний вид	таблетки цилиндрической формы черного цвета,	с внутренней конической поверхностью
Размеры, мм: диаметр высота диаметр внутреннего конуса высота внутреннего конуса	6,0±0,5 4,0±0,5 — —	10,0±1,0 6,0±1,0 6,0±1,0 4,0±0,5
Насыпная плотность, кг/дм ³		1,5±0,15
Механическая прочность – индекс прочности на раскалывание, кг/мм диаметра гранулы, не менее : среднее минимальное	28,0 17,0	18,0 9,5
Массовая доля потерь при прокаливании при температуре 900 °C в т.ч. влага, %, не более		13,0
Массовая доля меди в пересчете на CuO, %		54±3,0
Массовая доля хрома в пересчете на Cr ₂ O ₃ , %		14,0±1,5
Массовая доля цинка в пересчете на ZnO, %		11,0±1,5
Массовая доля алюминия в пересчете на Al ₂ O ₃ , %		19,5%2,0
Активность катализатора: По константе скорости реакции при объемной доле в исходном газе 12,5 % CO; 9,4 CO ₂ ; 55 H ₂ ; 23,1 N ₂ . При объемной скорости 500 ч ⁻¹ соотношения пар:газ 0,7:1,0 см ³ /г.с при температуре не менее 225 °C 200 °C 180 °C		5,0 3,0 1,5
Массовая доля пыли и крошки, % не более		3,0
Условия эксплуатации		
Температура, °C		200–280
Давление, МПа		до 3,0
Объемная скорость, ч ⁻¹		2000–3000
Соотношение пар:газ		0,7–1,0
Концентрация CO, %: на входе в реактор на выходе из реактора		до 3,5 до 0,5
Гарантируемый срок службы, лет		5

– срок восстановления катализатора составляет 4–16 часов, а срок восстановления катализатора типа НТК-4, НТК-9 составляет 3–5 суток;

– может работать при пониженных соотношениях пар:газ.

Сравнивая катализаторы НТК-4, НТК-4К и К-СО (табл. 1, 2), можно сделать выводы:

– насыпная плотность катализатора К-СО ниже, чем у НТК, следовательно, будет ниже гидравлическое сопротивление на катализатор;

– температура активации К-СО начинается

уже при 190 °С и заканчивается при 360 °С, что позволяет его использовать в широком температурном интервале;

– при использовании К-СО достигается более полная конверсия СО, что позволяет увеличить производительность по аммиаку примерно на 2–4 % и снизить количество продувочных газов в среднем на 30 %.

Таким образом, экономически более выгодно использовать более дешёвый (в отличие от своих аналогов) катализатор К-СО.

Таблица 2. Физико-химические характеристики катализатора К-СО

Состав	Изоморфная смесь карбонатов Cu и Zn с добавками соединений Mn алюминатов кальция	
Внешний вид	Гранулы цилиндрической формы серого или серозеленого цвета.	
Размеры, мм: диаметр высота	5,0±2,0 4,0±15,0	
Насыпная плотность, кг/дм ³	1,2±0,2	
Механическая прочность – индекс прочности на раскалывание, кг/мм диаметра гранулы, не менее	среднее	1,0
	минимальное	0,7
Массовая доля потерь при прокаливании при температуре 900 °С в т.ч. влага, %, не более		33,0
Массовая доля меди в пересчете на CuO, %		41,0±5,0
Массовая доля цинка в пересчете на ZnO, %		28,0±5,0
Массовая доля марганца в пересчете на MnO		1,5
Активность катализатора: По константе скорости реакции при объемной доле в исходном газе 12,5 % CO; 9,4 CO ₂ ; 55 H ₂ ; 23,1 N ₂ . При объемной скорости 500 ч ⁻¹ соотношения пар:газ 0,7:1,0 см ³ /г.с при температуре не менее	225 °C	9,5
	200 °C	7,0
	180 °C	4,0
Массовая доля пыли и крошки, % не более		6,0
Условия эксплуатации		
Температура, °C	190–360	
Давление, МПа	до 3,0	
Объемная скорость, ч ⁻¹	2000–3000	
Соотношение пар:газ	0,4–0,8	
Концентрация CO, %: на входе в реактор	до 3,5	
на выходе из реактора	0,1–0,3	
Гарантируемый срок службы, лет	5	

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ганз, С. Н. Синтез аммиака. – Киев: Высш. шк., 1983. – 280 с.
2. Семенов, В. П. Производство аммиака. – М. : Химия, 1985. – 368 с.
3. Каталог ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза», 2010.
4. Каталог закрытого акционерного общества «Самарский завод катализаторов», 2010.
5. Каталог закрытого акционерного общества «Катализатор» на базе акционерного общества «Дорогобуж», 2010.

Авторы статьи

Цалко

Михеев

Елена Викторовна

Александр Андреевич

- канд. хим. наук, доц. каф. химии и
технологии неорганических веществ
КузГТУ, Тел. 8(3842) 54-05-76

- студент 4 курса ХТФ КузГТУ (гр.
ХН-061). Тел. 89511763753.