

УДК 661.961.1.097.3

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОДГОТОВКИ СЫРЬЯ НА СОСТАВ И СРОК ЭКСПЛУАТАЦИИ АЛЮМОНИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ КОНВЕРСИИ МЕТАНА

Суворин А. В.

INFLUENCE OF RAW MATERIAL TERMS PREPARATION OF ON COMPOSITION AND TERM OF EXPLOITATION OF Al-Ni CATALYSTS FOR METHANE CONVERSION

Suvorin A. V.

В статье представлены результаты химического анализа состава 10-ти проб отработанных алюмоникелевых катализаторов конверсии метана, которые эксплуатировались на различных предприятиях в близких технологических условиях, но при разных способах подготовки сырья. Рассмотрено влияние качества подготовки сырья, которое подается на конверсию, на качественный и количественный состав примесей, нанесенных при эксплуатации катализаторов и срок их эксплуатации.

Ключевые слова: алюмоникелевые катализаторы, конверсия метана, качество сырья, срок эксплуатации, состав отработанных катализаторов.

1. Введение. Известно, что качество подготовки сырья, подаваемого на каталитическую конверсию, является залогом продолжительного срока эксплуатации катализаторов так же, как и нормальное ведение технологического режима.

Рассмотрим как влияют режимы подготовки природного газа и воды для получения пара на качественный и количественный состав примесей, нанесенных в катализаторы при эксплуатации и срок эксплуатации.

2. Основные материалы. Пробы никелевых катализаторов нанесенного типа ГИАП-8, НИАП-3-6Н, REFORMEX-8, К-905-Д2 отобраны из партий, использовавшихся в паро-воздушно-кислородной и паровой конверсии метана различных производств. Катализаторы эксплуатировались в условиях действующих технологических режимов. Отклонения от нормального режима в сторону повышенной на 10÷15°C температуры отмечены только в отношении пробы 3. Условия и срок эксплуатации катализаторов приведены в таблице 1, химический состав – в таблице 2.

Таблица 1

Характеристика источников образования отработанных алюмоникелевых катализаторов нанесенного типа, срока и условий их эксплуатации

№ пробы	Срок эксплуатации, лет	Агрегат, условия эксплуатации
1	5	Одноступенчатая паро-воздушно-кислородная конверсия метана, совмещенная с конверсией монооксида углерода (шахтный конвертор). $T=950^{\circ}\text{C}$, $P=1,7 \text{ МПа}$
2	4	Одноступенчатая паро-воздушно-кислородная конверсия метана, совмещенная с конверсией монооксида углерода (шахтный конвертор). $T=950^{\circ}\text{C}$, $P=1,7 \text{ МПа}$
3	2	Одноступенчатая паро-воздушно-кислородная конверсия метана, совмещенная с конверсией монооксида углерода (шахтный конвертор). $T=960^{\circ}\text{C}$, $P=1,7 \text{ МПа}$
4	4	Двухступенчатая паровоздушная конверсия метана (шахтный конвертор) $T=950^{\circ}\text{C}$, $P=1,7 \text{ МПа}$
5	2	Одноступенчатая паро-воздушно-кислородная конверсия метана, совмещенная с конверсией монооксида углерода. $T=950^{\circ}\text{C}$, $P=1,7 \text{ МПа}$
6	3	Одноступенчатая конверсия метана водяным паром (трубчатый конвертор) $T=800^{\circ}\text{C}$, $P=1,4 \text{ МПа}$
7	5	Двухступенчатая паровоздушная конверсия метана (шахтный конвертор) $T=950^{\circ}\text{C}$, $P=1,7 \text{ МПа}$
8	5	Двухступенчатая паровоздушная конверсия метана (шахтный конвертор) $T=950^{\circ}\text{C}$, $P=3,3 \text{ МПа}$
9	5	Одноступенчатая конверсия метана водяным паром (трубчатый конвертор) $T=950^{\circ}\text{C}$, $P=1,4 \text{ МПа}$ (производство защитной атмосферы)
10	4	Двухступенчатая паровоздушная конверсия метана (шахтный конвертор) $T=950\div 1000^{\circ}\text{C}$, $P=3,4 \text{ МПа}$

Таблица 2

Расчетное максимальное содержание примесей, вносимых сырьем при приготовлении свежих катализаторов ГИАП-8 и ГИАП-3-6Н

Наименование сырья – источника примесей	Массовая доля примесей в катализаторе, %					
	$N_2O + K_2O$	Fe_2O_3	Cl	SO_3	SiO_2	Тяжелые металлы
Глинозем (ГОСТ 30558-98)						
Марка Г-0	0,5	0,05	не норм	не норм	0,03	0,042
Марка Г-00	0,4	0,03	не норм	не норм	0,02	0,022
Никель (II) азотнокислый 6-водный (ГОСТ 4055-78)	0,04	0,001	0,003	0,01	не норм	0,029
Алюминий азотнокислый 9-водный ГОСТ 3757-75	0,05	0,01	0,05	0,02	не норм.	0,01
Никель углекислый основной (ГОСТ 4466-78)	0,3	0,002	0,01	0,05		0,52

Условия пассивации, предшествующей выгрузке катализатора, как это показано, например, в работе [3], существенно различаются характером сред, последовательностью их ввода и скоростью охлаждения: в пробах 1, 4, 5 и 10 катализатор пассивировали в среде водяного пара до температуры $350 \div 400^\circ C$ (образец 5 – до температуры $180^\circ C$), а затем технического азота со скоростью охлаждения $30 \div 40^\circ C/ч$; в пробах 2 и 3 – вначале в атмосфере азота до температуры $300 \div 350^\circ C$ и затем в паре при скорости охлаждения $30 \div 40^\circ C/ч$ в первом случае и $15^\circ C/ч$ – во втором случае; в пробах 6 и 8 – в азоте, а затем в атмосфере воздуха со скоростью $20 \div 30^\circ C/ч$ в первом и $15^\circ C/ч$ во втором случае. Катализатор пробы 7 не пассивировался, только охлаждался паром до температуры $120^\circ C$, пробы 9 – паром до температуры $350^\circ C$ и воздухом.

По информации предприятий (пробы 1, 3, 5) природный газ не очищался от серосодержащих соединений и их концентрация, в пересчете на H_2S , составляла: 0,46 (проба 1); 0,91 (проба 3) и $9,6 \text{ мг/м}^3$ (проба 5). В других предприятиях газ подвергается специальной очистке непосредственно поглотителем ГИАП-10 (проба 4) до остаточного содержания соединений серы в пересчете на H_2S – не более 1 мг/м^3 . Конверсией серосодержащих примесей на катализаторе АКМ с последующей хемосорбцией H_2S на поглотителе ГИАП-10 или их аналогах до остаточного содержания H_2S $0,001 \div 0,005 \text{ мг/м}^3$ (пробы 2, 6, 7, 8, 9 и 10). Воздух, забираемый из атмосферы, проходил на всех предприятиях только стадию пылеулавливания (степень и способы очистки предприятиями не уточнялись).

Водоподготовка на предприятиях тоже осуществляется по-разному. Например, производства (пробы 3, 4, 6, 7 и 9) ограничиваются известкованием и двухступенчатым ионитным умягчением. Солеосодержание колеблется от 1,2 (пробы 7 и 9) до $2,5 \text{ мг/л}$ в остальных пробах; жесткость – от 0,04 (проба 7) до 5 мг-экв/л (пробы 3 и 9); содержание $Fe_{общ}$ – от 0,05 (пробы 6 и 9) до $0,6 \text{ мг/л}$ (проба 7); концентрация хлоридов – на уровне $0,2 \text{ мг/л}$. Другие производства (пробы 1, 8 и 10) проводят глубокое (трехступенчатое)

обессоливание. Солеосодержание в воде для производства пара колеблется в интервале $0,1 \div 0,15 \text{ мг/л}$; жесткость находится на уровне $0,003 \text{ мг-экв/л}$; содержание $Fe_{общ}$ – $0,02 \div 0,03 \text{ мг/л}$; концентрация хлоридов находится на уровне $0,2 \text{ мг/л}$. Трехступенчатая схема обессоливания воды, по сравнению с двухступенчатой, обеспечивает не менее, чем на порядок меньшее солеосодержание (верхний предел солеосодержания составляет 0,1 вместо $2,5 \text{ мг/л}$) [4, 5]. Третья группа предприятий (пробы 2 и 5) в качестве питательной воды котлов применяет смесь (1:1) парового конденсата и химически очищенной по двухступенчатой схеме воды. Однако, такая система водоподготовки дает гораздо худшие результаты: солеосодержание увеличивается до $30 \div 130 \text{ мг/л}$, жесткость – до 7 мг-экв/л , содержание $Fe_{общ}$ – до 80 мг/л , концентрация хлоридов – до $10 \div 50 \text{ мг/л}$, а сульфатов – до 55 мг/л .

Существенное различие в показателях качества природного газа и воды для пара, различие в схемах конверсии и условиях пассивации, возможные нарушения режима конверсии, а также разный срок эксплуатации катализатора (от 2 до 5 лет) создают предпосылки для неодинакового состава и свойств партий отработанных катализаторов. Поэтому необходим сравнительный анализ образцов для получения предельных и среднестатистических значений основных показателей качества выгруженных катализаторов, предназначенных для утилизации. Кроме того, такой анализ позволит сделать выводы о необходимости качественной подготовки сырья, подаваемого на конверсию.

По среднестатистическим данным в составе свежего катализатора массовая доля основных компонентов [1, 3] составляет: NiO $6,5 \div 7,5$ и Al_2O_3 – 85% масс. Из примесей в свежем катализаторе регламентируется только сера – не более 0,005% масс. Однако, кроме серы, в состав катализатора могут входить и другие примеси, ассортимент которых определяется составом катализаторного сырья. Такие примеси как щелочные металлы, железо, хлор, кремний регламентируются в сырье для катализаторов. Исходя из ожидаемого и согласно стандартам [4] содержания примесей в сырье (табл. 2) был проведен ориентировочный

расчет верхнего предела содержания этих примесей в свежем катализаторе по формуле:

$$C = \sum_{i=1}^n \lambda_i C_{ij}, \quad (1)$$

где C_i - ожидаемое содержание i -той примеси в свежем катализаторе, обусловленное качеством сырья;

λ_j - доля сырьевого компонента j , содержащего i -ю примесь;

C_{ij} - содержание i -той примеси в компоненте j .

Наибольшее расчетное содержание примесей в катализаторах нанесенного типа (при использовании в качестве сырья глинозема марки Г-00) может составить: N_2O и K_2O – 0,36; Fe_2O_3 – 0,04; Cl – 0,0011; SO_3 – 0,004; SiO_2 – 0,024; тяжелых металлов – 0,036 % массовых.

Эти данные позволяют выявить долю примесей, образующихся при эксплуатации. Определение никеля, алюминия, кальция и серы проводили по методикам, изложенным в технических условиях на алюмоникелевый катализатор конверсии природного газа [5 – 7]. В полученных после растворения катализаторов растворах определяли также содержание соединений железа, натрия, фосфора и кремния, определение которых не предусмотрено техническими условиями на катализатор.

Для определения общей серы, а также углерода, использовали метод выжигания [8], а для определения хлора - азотнокислую вытяжку. Кремний и фосфор определяли фотоколориметрическим методом [9].

Химический состав [1, 2] отработанных катализаторов нанесенного типа приведен в табл. 3. Содержание никеля в пересчете на NiO в исследованных пробах колеблется в пределах 6,0÷9,6 %. Остальное - соединения алюминия и примеси. Примесями, внесенными в катализатор

при эксплуатации, считались те, которые выявлялись только в отработанных катализаторах или фактическое содержание которых превысило расчетное максимальное, имеющееся в свежих образцах (соединения S , Cl , Fe , Na , K , Ca , Si , P , а также C). Сравнивая данные таблицы 3 с расчетным максимальным содержанием примесей в свежих катализаторах (табл. 2.), следует отметить, что в отработанных катализаторах превышение содержания примесей составляет: серы от 3 до 30, железа от 6 до 12, хлора от 15 до 40 и кремния от 9 до 15 раз.

Примеси соединений натрия и калия находятся на верхнем уровне регламентируемых в сырье концентраций. Характерным является (табл. 4) неравномерное распределение примесей между наружной поверхностью и объемом гранулы катализатора [3]. Например, в большинстве проб в наружном слое катализатора (соскобе толщиной 0,5 мм) содержание соединений железа и серы выше почти в два раза, чем в объеме.

Неравномерность распределения примесей может быть обусловлена отложением аэрозолей, приносимых водяным паром, природным газом и воздухом, а также возможной миграцией примесей, внесенных катализаторным сырьем, из объема на поверхность, а нанесенных конвертируемым сырьем - с поверхности в объем под влиянием реакционной среды. В пользу первого говорит, например, то, что наибольшее содержание серы обнаружено в пробах катализаторов 3 и 5, взятых в производствах, где природный газ от соединений серы не очищался, (ее содержание составляло 0,91 и 9,6 мг/м³ соответственно). Этим катализаторам свойственно также наибольшее суммарное содержание блокирующих примесей, приносимых с паром из-за недостаточно качественной водоподготовки и, как следствие, наименьший срок эксплуатации – 2 года. В пользу второго – относительно равномерное распределение соединений кремния и фосфора.

Таблица 3

Химический состав отработанных катализаторов нанесенного типа

Компонент	Тип катализаторов, номер пробы									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
NiO	7,2	6,4	6,7	6,8	7,2	6,4	6,3	7,7	9,6	6,2
Al_2O_3	89,4	87,2	85,7	86,8	83,6	87,3	86,7	85,0	89,8	84,8
CaO	0,098	0,130	0,120	0,082	0,164	0,113	0,075	0,110	0,10	0,20
Fe_2O_3	0,31	0,26	0,51	0,28	0,29	0,53	0,44	0,27	0,28	0,25
C	0,018	Не обн.	0,018	Не обн.	0,018	0,018	0,030	0,018	<0,01	<0,01
Cl	0,04	0,04	0,03	0,04	0,07	0,04	0,03	0,02	следы	следы
SO_3	0,047	0,087	0,170	0,110	0,250	0,032	0,032	0,040	0,020	0,020
P_2O_5	0,049	0,041	0,036	0,033	0,028	0,025	0,031	0,043	Не обн.	Не обн.
$Na_2O + K_2O$	0,10	0,30	0,41	0,20	0,23	0,25	<0,01	0,10	<0,01	0,042
SiO_2	0,278	0,278	0,278	0,235	0,450	0,410	0,260	0,260	0,320	0,260
ППП	0,90	0,35	0,38	1,10	1,10	1,20	1,27	1,15	1,32	0,24

Таблица 4

№ пробы	Содержание примесей по слоям (наружный/внутренний), % масс.				
	P_2O_5	C	SiO_2	SO_3	Fe_2O_3
1	0,057/0,044	0,02/0,02	0,3/0,28	0,14/0,04	1,52/0,18
2	0,046/0,037	не опр	0,31/0,28	0,19/0,08	не опр.
3	0,037/0,032	0,038/0,018	0,47/0,26	0,38/0,15	1,72/0,38
4	не опр	не опр	0,32/0,22	0,28/0,09	не опр
5	0,028/0,019	0,018/0,018	0,47/0,45	0,42/0,25	не опр
6	0,025/0,023	0,018/0,018	0,49/0,41	0,06/0,03	0,92/0,50
7	0,032/0,027	0,076/0,025	0,3/0,26	0,06/0,03	1,46/0,36
8	0,072/0,036	0,02/0,02	0,28/0,26	0,08/0,04	1,34/0,15
9	не опр	не опр	0,38/0,32	0,06/0,02	1,15/0,08
10	не опр	не опр	0,27/0,26	0,05/0,02	1,18/0,03

Наибольший срок эксплуатации (4-5 лет) имеют катализаторы второй степени конверсии метана (пробы 4, 7, 8 и 10), поскольку, даже при недостаточно качественной газо- (проба 4) и водоподготовке (пробы 4 и 7), основная часть примесей, вносимых с конвертируемым сырьем, задерживается на катализаторах первой степени конверсии [11].

3. Выводы. Таким образом, для минимизации количества примесей, вносимых с конвертируемым сырьем, и обеспечения продолжительного срока эксплуатации катализаторов необходима двухступенчатая очистка природного газа от сернистых соединений, обеспечивающая остаточное содержание сернистых соединений в пересчете на H_2S не более $0,005 \text{ мг/м}^3$ и трехступенчатая водоподготовка, обеспечивающая солесодержание на уровне $0,1 \text{ мг/л}$.

Л и т е р а т у р а

1. Суворин А. В. Характеристика отработанных никель-содержащих катализаторов / Суворин А. В., Савенков А. С. // Тезисы докладов IV Российской конференции «Проблемы дезактивации катализаторов» г. Омск, 6-9 сентября 2004 г. – Омск, 2004. – С. 288-290.
2. Substitution of alumina by spent catalyst carrier in the refractory production / Vladislav M. Sokolov, Luydmila G. Litvin, Valeriy V. Martynenko, Alexander V. Suvorin, Alexander N. Mekhed // GLOBAL SYMPOSIUM ON RECYCLING, WASTE, TREATMENT AND CLEAN TECHNOLOGY “REWAS – 04” Madrid, Spain, September 26-29, 2004 – Madrid, 2004. – P. 381-390.
3. Отработанные алюмоникелевые катализаторы нанесенного типа. Влияние условий пассивации на их физико-химические и технические характеристики / А. В. Суворин, В. В. Казаков, А. В. Роменский и др. // Хімічна промисловість України. – 2009. – № 5 (94). – С. 13-16.
4. Технологія аміаку / [Янковський М.А., Демиденко І.М., Мельников Б.І. і др.]. – Дніпропетровськ: ВПК УДХТУ, 2004. – 293 с.
5. Аммиак. Вопросы технологии / [Демиденко И.М., Янковский Н.А., Степанов В.А. и др.]; под ред. Янковского Н.А. – Горловка: ОАО «Концерн Стирол», 2001. – 497 с.
6. Химические продукты для производства катализаторов азотной промышленности. Каталог /

[сост. В.В. Роденко, А.Г. Шкуров, Н.М. Страхова]. – Черкассы: НИИТЭХИМ, 1986. – 20 с.

7. Катализатор никелевый для конверсии газообразных углеводородов ГИАП 3-6Н. Технические условия. ТУ У 6-04687873.035-97. – [Срок введения с 1998-01-30, срок действия – не ограничен. ОКП 21 7132]. – К.: М-во пром. политики, 1997. – 47 с.
8. Мухина З. С. Методы анализа металлов и сплавов. / Мухина З. С., Никитина Е. И. – М.: Металлургия, 1987. – 243 с.
9. ТУ У 6-04687873.035-97. Катализатор ГИАП-3-6Н никелевый для конверсии газообразных углеводородов. Технические условия.
10. Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. – М.: Химия, 1984. – 447 с.
11. Суворин О. В. Пориста структура, склад та залишок активності спрацьованих катализаторів парової конверсії метану / В. О. Суворин, О. В. Суворин. // Хімічна промисловість України. – 2000. – № 6 (41). – С. 41-44.

R e f e r e n c e s

1. Suvorin A. V. Charakteristika otrabotannyh nikel'-soderzhashhikh katalizatorov / Suvorin A. V., Savenkov A. S. // Tezisy dokladov IV Rossijskoj konferencii «Problemy dezaktivacii katalizatorov» g. Omsk, 6-9 sentjabrja 2004 g. – Omsk, 2004. – S. 288-290.
2. Substitution of alumina by spent catalyst carrier in the refractory production / Vladislav M. Sokolov, Luydmila G. Litvin, Valeriy V. Martynenko, Alexander V. Suvorin, Alexander N. Mekhed // GLOBAL SYMPOSIUM ON RECYCLING, WASTE, TREATMENT AND CLEAN TECHNOLOGY “REWAS – 04” Madrid, Spain, September 26-29, 2004 – Madrid, 2004. – P. 381-390.
3. Otrabotannye aljumonikelevye katalizatory nanesennogo tipa. Vlijanie uslovij passivacii na ih fiziko-himicheskie i tehniczeskie harakteristiki / A. V. Suvorin, V. V. Kazakov, A. V. Romenskij i dr. // Himichna promislovist' Ukraini. – 2009. – № 5 (94). – S. 13-16.
4. Tehnologija amiaku / [Jankovskij M.A., Demidenko I.M., Mel'nikov B.I. i dr.]. – Dnipropetrovsk: VPK UDHTU, 2004. – 293 s.
5. Ammiak. Voprosy tehnologii / [Demidenko I.M., Jankovskij N.A., Stepanov V.A. i dr.]; pod red. Jankovskogo N.A. – Gorlovka: OAO «Koncern Stirol», 2001. – 497 s.
6. Himicheskie produkty dlja proizvodstva katalizatorov azotnoj promyshlennosti. Katalog / [sost. V.V. Rodenko, A.G. Shkurov, N.M. Strahova]. – Cherkassy: NIITJeHIM, 1986. – 20 s.

7. Katalizator nikelovij dlja konversii gazoobraznyh uglevodorodov GIAP 3-6N. Tehnicheskie uslovija. TU U 6-04687873.035-97. – [Srok vvedenija s 1998-01-30, srok dejstvija – ne ogranichen. OKP 21 7132]. – K.: M-vo prom. politiki, 1997. – 47 s.
8. Muhina Z. S. Metody analiza metallov i splavov. / Muhina Z. S., Nikitina E. I. - M.: Metallurgija, 1987. – 243 s.
9. TU U 6-04687873.035-97. Katalizator GIAP-3-6N nikelovij dlja konversii gazoobraznyh uglevodorodov. Tehnicheskie uslovija.
10. Lur'e Ju. Ju. Analiticheskaja himija promyshlennyh stochnyh vod. – M.: Himija, 1984. – 447 s.
11. Suvorin O. V. Porista struktura, sklad ta zalishkova aktivnist' sprac'ovanih katalizatoriv parovoї konversii metanu / V. O. Suvorin, O. V. Suvorin. // Himichna promislovist' Ukraїni. – 2000. – № 6 (41). – S. 41-44.

Суворін О. В. ВПЛИВ УМОВ ПІДГОТОВКИ СИКОВИНИ НА СКЛАД ТА ТЕРМІН ЕКСПЛУАТАЦІЇ АЛЮМОНІКЕЛЕВИХ КАТАЛІЗАТОРІВ КОНВЕРСІЇ МЕТАНУ

У статті представлені результати хімічного аналізу 10-ти проб відпрацьованих алюмонікелевих каталізаторів конверсії метану, які експлуатувалися на різних підприємствах в близьких технологічних умовах, але при різних способах підготовки сировини. Розглянутий вплив якості підготовки сировини, яка подається на конверсію, на якісний та кількісний склад домішок, що наносяться при експлуатації каталізаторів та на термін їх експлуатації.

Ключові слова: алюмонікелеві каталізатори, конверсія метану, якість сировини, термін експлуатації, склад відпрацьованих каталізаторів.

Suvorin A. V. INFLUENCE OF RAW MATERIAL TERMS PREPARATION OF ON COMPOSITION AND TERM OF EXPLOITATION OF Al-Ni CATALYSTS FOR METHANE CONVERSION

In the article the results of chemical analysis of composition are presented 10 tests of spent aluminum-nickel catalysts conversions of methane, which was exploited on different enterprises in near technological terms, but at the different methods of preparation of raw material. Influence of quality of preparation of raw material, which is given on conversion on high-quality and quantitative composition of admixtures, inflicted during exploitation of catalysts and term of their exploitation, is considered. The necessity of the use of three-stage method of preparation of water is rotined for the production of steam, and also insufficiency of the single-stage cleaning of natural gas and air for providing of long term of exploitation of catalysts.

Key words: aluminum-nickel catalysts, conversion of methane, quality of raw material, term of exploitation, composition of spent catalysts.

Суворін Олександр Вікторович – д.т.н., доцент, завідувач кафедри технології неорганічних речовин і екології, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк) avsuvorin@rambler.ru

Рецензент: Глікін М. А. - д.т.н., професор,

Стаття надана 15.10.2014