

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАРУБЕЖНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КОНВЕРСИИ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА И ПЕРСПЕКТИВЫ МОДЕРНИЗАЦИИ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

А. А. Ильин

АЛЕКСАНДР АЛЕКСАНДРОВИЧ ИЛЬИН – к.т.н., доцент кафедры технологии неорганических веществ Ивановского государственного химико-технологического университета. Область научных интересов: механохимический синтез простых и сложных оксидов, научные основы приготовления катализаторов. E-mail: ilyin@isuct.ru.

153000 г. Иваново, Шереметевский пр., 7, Ивановский государственный химико-технологический университет.

Приведен анализ работы медьцинкалюминиевых катализаторов низкотемпературной конверсии монооксида углерода в производстве аммиака. Рассмотрены особенности применения низкотемпературных катализаторов для интенсификации процесса. Обсуждаются пути совершенствования процесса низкотемпературной конверсии монооксида углерода водяным паром. Исследованы каталитические, физико-химические и структурно-механические характеристики медьцинкалюминиевых катализаторов ведущих зарубежных производителей. Установлен качественный и количественный состав побочных продуктов в процессе низкотемпературной конверсии СО. В качестве побочных соединений на всех низкотемпературных катализаторах образуются аммиак, амины, метанол и формиаты. Синтез аммиака и метанола происходит как на стадии среднетемпературной, так и низкотемпературной конверсии СО. Методами сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа установлен элементный состав и дисперсная структура катализаторов. Предложен экологически безопасный способ получения медьцинкалюминиевого катализатора, включающий механохимическую активацию металлических порошков меди и цинка, смешение с промотирующими добавками и термическую обработку. Показано, что введение в состав катализатора систему оксидов лантана, церия и самария в количестве 1 %, не влияет на активность контактов, но позволяет уменьшить содержание нежелательных органических примесей в конденсате с 19,9 до 3,7 мг/л. Исследование процесса конверсии СО на опытных образцах показало, что степень превращения СО на них составляет 89,2–91,2 %.

Ключевые слова: конверсия монооксида углерода, катализатор, каталитическая активность, селективность, механохимический синтез.

RESEARCH ON FOREIGN CATALYSTS OF LOW-TEMPERATURE CONVERSION OF CARBON MONOXIDE AND PROSPECTS OF DOMESTIC CATALYSTS MODERNIZATION

A. A. Il'in

Ivanovo State University of Chemistry and Technologe 153000, 7, Sheremetev av., Ivanovo, Russia.

Analysis of functioning of copper-zinc-aluminum catalysts for low-temperature conversion of carbon monoxide in the production of ammonia was presented. Features of low-temperature catalysts application for intensification

of the process were considered. Paths to improve the process of low-temperature conversion of carbon monoxide with water vapor were discussed. Catalytic, physical-chemical and structural-mechanical characteristics of copper-zinc catalysts of leading foreign manufacturers were investigated. The qualitative and quantitative compositions of by-products in the process of low-temperature conversion of CO were established. All low-temperature catalysts gave ammonia, amines, methanol and formates as by-products. The synthesis of both ammonia and methanol occurs at the stages of medium and low temperature conversion of CO. Elemental composition and disperse structure of the catalysts were established by scanning electron microscopy and energy dispersive analysis. Environmentally friendly method for producing a copper-zinc catalyst is proposed, including the mechanochemical activation of metal powders of copper and zinc, mixing with promoters and heat treatment. It was shown that introduction of lanthanum, cerium, and samarium oxides into the catalyst in amount of 1 % does not affect contacts activity, but allows one to reduce content of undesirable organic impurities in the condensate from 19.9 to 3.7 mg/L. Study on the process of CO conversion in prototypes showed that conversion degree of CO using them is 89.2–91.2 %.

Key words: carbon monoxide conversion, catalyst, catalytic activity, selectivity, mechanochemical synthesis.

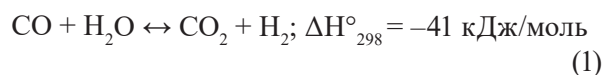
Введение

Аммиак широко используется в промышленности и его главным потребителем является производство минеральных удобрений. Доказательством важной роли аммиака служит стремительный рост его производства. Так, в 1955 году во всем мире было произведено около 8 млн тонн, в 1975 году – 60 млн тонн, в 2016 году уже 225 млн тонн, а в 2018 – 249,4 млн тонн в год [1, 2].

Россия входит в десятку лидеров по производству аммиака. В мировой структуре производства аммиака её доля составляет порядка 10 %. Среднегодовой прирост темпа увеличения производства аммиака за последние 20 лет составлял 10–19 % [3]. Поэтому в последние годы остро встает вопрос о модернизации производств с целью увеличения их мощности. При этом учитывая экономическую ситуацию в мире, а также нестабильные цены на природный газ, являющийся сырьём для получения аммиака, необходимо создавать энергоэффективные установки. Одним из способов модернизации является улучшение работы катализаторов. Катализаторы должны отвечать требованиям промышленности по стоимости, эффективности работы, долговечности, требованиям к экологической безопасности. Поскольку значительная часть катализаторов, используемых в азотной промышленности, закупается за рубежом, то импортозамещение и развитие собственного производства катализаторов имеет стратегическое значение не только для химической индустрии, но и для экономики всей страны [4].

Каталитическая конверсия монооксида углерода является одной из основных стадий производства водорода и аммиака.

Конверсия монооксида углерода протекает согласно уравнению реакции:



В современных схемах производства аммиака остаточный монооксид углерода гидрируется с образованием метана, а также других органических соединений, которые накапливаются в циркуляционном газе и удаляются на стадиях продувок вместе с водородом, азотом и аммиаком. Чем больше в реакционном газе остается СО, тем больше водорода расходуется на его гидрирование и тем выше потери азотоводородной смеси, удаляемой на стадиях продувок [5].

В крупных агрегатах производства аммиака осуществляется глубокая конверсия до остаточной концентрации монооксида углерода 0,2–0,5 % [5, 6]. При этом с уменьшением концентрации СО на 0,1 % количество продувочных газов снижается примерно на 10 %, а производительность по аммиаку увеличивается на 0,7–1 % [7].

В современных аммиачных агрегатах конверсию монооксида углерода проводят в две ступени под давлением 2–3 МПа [5, 6]. На первой ступени на железохромовом (среднетемпературном) катализаторе конвертируется большая часть монооксида углерода и на этой ступени температура повышается от 320–380 °С на входе в аппарат и до 400–450 °С – на выходе из него. Теплота реакции используется в котлах-утилизаторах для получения пара [8]. Вторую (низкотемпературную) стадию осуществляют на медьсодержащем катализаторе при 190–250 °С.

Основными проблемами стадии низкотемпературной конверсии оксида углерода является поиск активного, стабильного катализатора с продолжительным сроком пробега с высокой селективностью в реакции образования нежелательных побочных продуктов: аммиака, метанола, аминов и других веществ [8, 9].

В связи с этим в работе предполагается исследовать результаты эксплуатации различных промышленных медьсодержащих катализаторов, проанализировать технологические параметры процесса на различных этапах эксплуатации, определить качественный и количественный состав примесей, которые образуются в процессе конверсии СО. Полученные результаты позволят выработать практические рекомендации для совершенствования технологических процессов приготовления катализаторов.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования выбраны промышленные катализаторы марки Н1, Н2, Н3.

Каталитические свойства в реакции конверсии монооксида углерода водяным паром исследовались на установке высокого давления ПКУ-2ВД. Состав реакционной газовой смеси: СО – 12 %; СО₂ – 9 %; Н₂ – 55 %; остальное – N₂. Соотношение пар:газ = 1. Фракция катализатора 0,315–0,63 мм. Давление в реакторе 2,2 МПа. Объемная скорость газа составляла 2500 ч⁻¹. Перед началом работы катализатор восстанавливался в течение часа в токе реакционной газовой среды. Для определения продуктов реакции использовался газовый хроматограф Кристаллюкс-4000М с детекторами по теплопроводности. Для разделения газовой смеси использовались насадочные колонки с адсорбентами NaX и NaуеSer Q.

В качестве исходного сырья, для получения медьцинкалюминиевых катализаторов использовались порошки меди ПМС-11 и цинка ПЦР-1 и карбонат аммония. Процесс механохимического окис-

ления осуществлялся путем совместной механической активации порошков меди и цинка в лабораторной ролико-кольцевой вибрационной мельнице VM-4 (Чехия) с частотой колебаний 930 мин⁻¹. В качестве мелющих тел использовались ролик и кольцо из химически стойкой стали марки ШХ15, общая масса которых 1194 г, количество активируемого материала 50 г. Затем образцы подвергались гидротермальной обработке при температуре 100 °С. Прокаливание образцов проводилось в муфельной печи при температуре 300 °С

Физико-химические свойства полученных компонентов исследованы следующими методами.

Рентгенофазовый анализ. Рентгенограммы порошков были получены на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М с использованием CuKα-излучения (λ = 0,15406 нм, Ni-фильтр). Параметры источника питания 40 кВт и 20 мА. Скорость сканирования 2 °/мин. Исходная щель 2 мм, щель детектора 0,25 мм.

Площадь поверхности, изотермы адсорбции-десорбции и данные по распределению пор по размерам получены на приборе Sorbi-MS. Удельная поверхность определялась методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции – десорбции азота. Изотермы адсорбции-десорбции получены динамическим методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. Перед исследованием образцы были просушены в токе азота при температуре 250 °С в течение 60 мин.

Сканирующая электронная микроскопия (SEM). Измерения проводились с помощью микроскопа Vega 3 TESCAN.

Идентификация кристаллических фаз на дифрактограммах проводилась путем сравнения вы-

Таблица 1

Физико-химические характеристики промышленных катализаторов низкотемпературной конверсии СО

Наименование катализатора	Элементный состав		Площадь поверхности, м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Активность (Степень превращения СО), t = 195 °С
	Элемент	% масс.			
Н1	O	35,26	67,3	0,063	92,0
	Al	5,60			
	Cu	36,50			
	Zn	22,64			
Н2	O	33,0	73,3	0,084	90,0
	Na	1,47			
	Al	2,09			
	Cu	29,90			
Н3	O	36,2	125,1	0,119	91,8
	Al	7,6			
	K	0,13			
	Cu	35,50			
	Zn	20,60			

численных межплоскостных расстояний с межплоскостными расстояниями, приведенными в базе данных ASTM. Межплоскостные расстояния рассчитаны согласно уравнению Брегга:

$$d = \lambda/2\sin\Theta \quad (1)$$

где λ – длина волны, $\Theta = X_c/2$, угол дифракции, который был рассчитан по положению центра тяжести рефлекса:

$$X_c = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} I(\vartheta) d\vartheta}{I_{\max}} \quad \text{или} \quad X_c = \frac{\sum_{i=1}^{N-1} (I_i + I_{i+1}) \Delta\vartheta}{2I_{\max}}, \quad (2)$$

где I – интенсивность при угле дифракции ϑ , а I_{\max} – максимальная интенсивность.

Результаты и их обсуждение

В настоящее время в производстве аммиака на стадии низкотемпературной конверсии монооксида углерода наблюдается преимущественное использование катализаторов зарубежного производства: Johnson Matthey (Великобритания), Sud Chemie (Германия), Haldor Торсое (Дания) и ряд других. Результаты исследований химического состава и физико-химических характеристик ряда катализаторов приведены в таблице 1.

Установлено, что в состав катализаторов наряду с соединениями меди и цинка входят соединения Al, Na, K, которые выполняют роль промотирующих добавок.

Паровая конверсия монооксида углерода протекает во внутридиффузионной области. Следовательно, в ходе приготовления катализаторов необходимо получить развитую пористую структуру. Исследования образцов методом электронной микроскопии, представленные на рисунке 1, показали, что все катализаторы состоят из частиц сферической формы размером 0,1–0,2 мкм, которые формируют более плотные хлопьеобразные агрегаты размером 20–50 мкм. На изотермах адсорбции (рис. 2) образцов промышленных катализаторов, мы можем наблюдать характерный гистерезис, свидетельствующий о пористой структуре, имеющей мезопоры и макропоры. Анализ изотерм адсорбции (рис. 3) и характер распределения пор по размерам исследуемых образцов катализатора свидетельствует, что они относятся к IV типу [10]. Отличительной особенностью промышленных катализаторов является их высокая площадь поверхности 67,3–125,1 м²/г.

Промышленные катализаторы низкотемпературной конверсии CO отличаются высокой ак-

тивностью в интервале температур 192–260 °С. Степень превращения CO при 195 °С составляет 90,0–90,5 %, а при температуре 260 °С снижается до 92,0–82,0 % (рис. 3).

Экономически эффективная работа узла конверсии CO предполагает протекание реакции вблизи равновесного состояния. Современные медьсодержащие катализаторы низкотемпературной конверсии оксида углерода позволяют проводить реакцию при температурах несколько выше точки росы, то есть 192–196 °С. При этом остаточное содержание CO не превышает 0,1–0,3 %, а степень конверсии оксида углерода в промышленных условиях достигает 93–93,5 %, в зависимости от катализатора, представленных на рисунке 3.

Снижение остаточного содержания оксида углерода на 0,1 % не только способствует повышению выработки водорода, в том числе за счет уменьшения затрат на гидрирование CO на стадии метанирования, но и уменьшению количества продувочных газов примерно на 10 % [11, 12].

Практика эксплуатации крупнотоннажных агрегатов производства аммиака показала, что в процессе работы активность используемых катализаторов постоянно снижается. Особенно это имеет место в процессе конверсии оксида углерода, который проводится в две стадии: среднетемпературная и низкотемпературная. Катализаторы среднетемпературной конверсии CO работают достаточно стабильно. Активность же низкотемпературного катализатора с увеличением срока эксплуатации заметно уменьшается. В результате этого, остаточная концентрация монооксида углерода увеличивается от 0,2–0,3 % до 0,5–0,6 % и более. А каждая десятая доля процента непрореагировавшего оксида углерода эквивалентна потере мощности агрегата на 1,0–1,5 %. Существенный вклад в дезактивацию низкотемпературного катализатора вносит его отравление каталитическими ядами, главным образом соединениями серы и хлора. Таким образом, основная проблема стадии низкотемпературной конверсии CO это поиск активного, стабильного, селективного катализатора с продолжительным сроком эксплуатации. Селективность низкотемпературного катализатора определяется его способностью подавлять реакции образования побочных органических продуктов: метанола, аминов, спиртов, формиатов. Наличие данных продуктов подтверждается хроматографическим анализом газовой фазы после низкотемпературного катализатора и технологического конденсата на выходе из сепараторов.

В качестве побочных соединений на всех низкотемпературных конденсаторах образуются: аммиак (63–69 %), амины (31,4–28,3 %), метанол

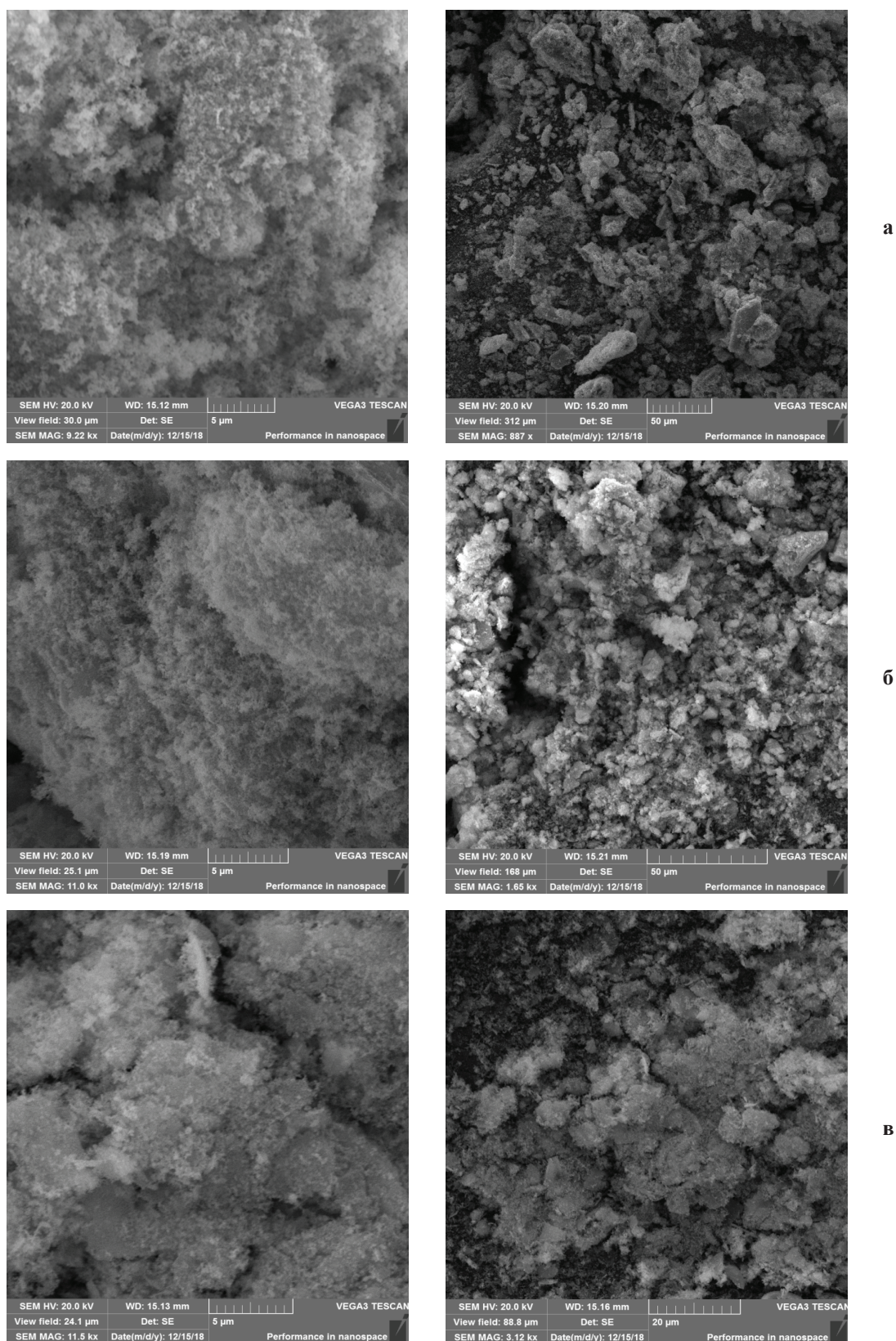


Рис. 1. СЭМ изображения промышленных катализаторов Н1(а), Н2(б), Н3(в)

(2–4,2 %) и формиаты (0,5–1,5 %), представленные в таблице 2.

Синтез аммиака и метанола происходит как на стадии среднетемпературной, так и низ-

котемпературной конверсии СО [13, 14]. Наиболее действенными технологическими мероприятиями по снижению содержания метанола являются уменьшение температуры и концентрации

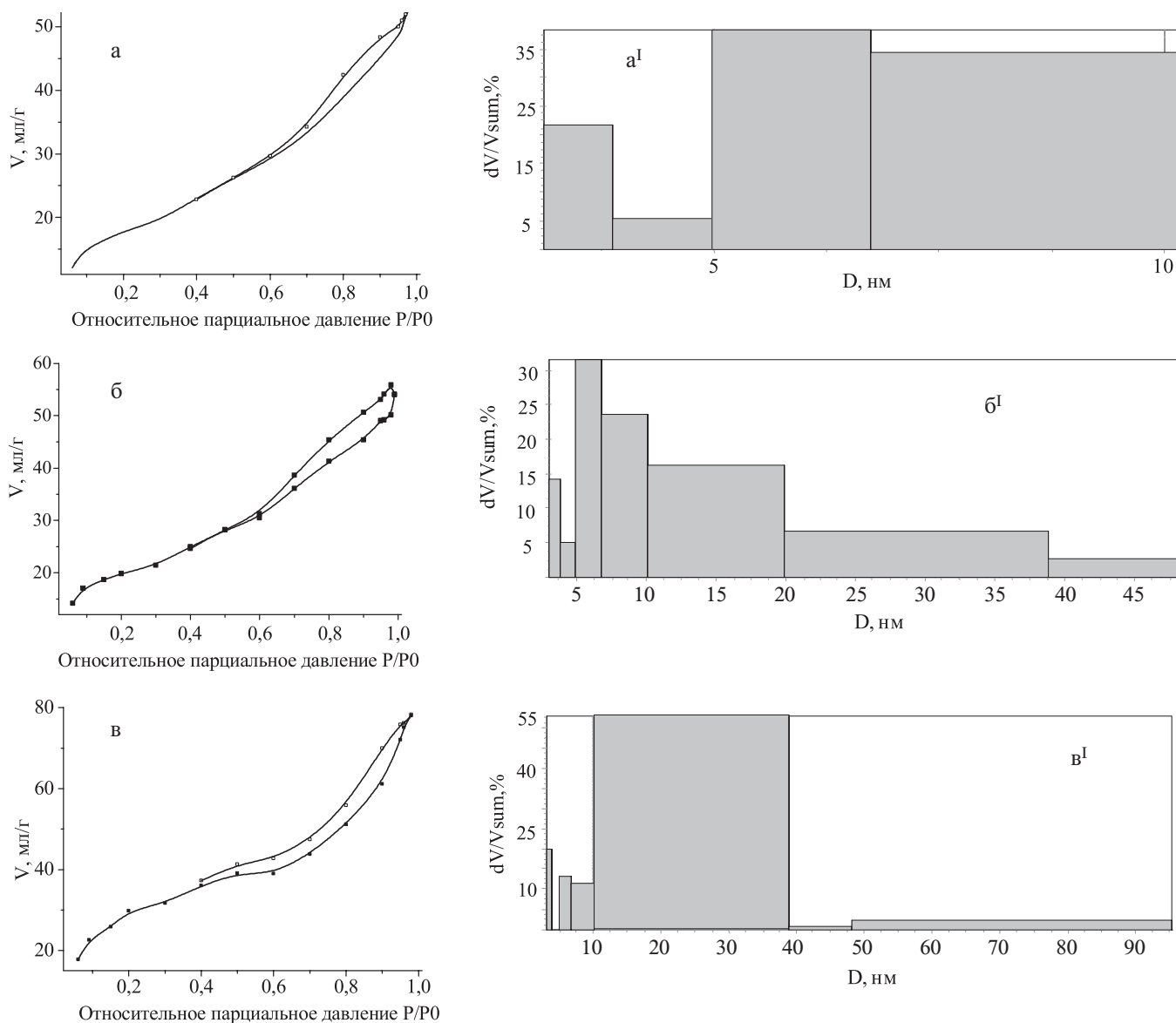


Рис. 2. Изотермы адсорбции образцов промышленных катализаторов

СО на входе в реактор, а также увеличение объемной скорости и соотношения пар:газ. Образующиеся на стадии конверсии аммиак и метанол способны к химическому взаимодействию с образованием аминов, содержание которых в конденсате в условных лабораторных исследованиях составляло 3,77–19,9 мг/л. (табл. 2).

Существующие методы приготовления медьсодержащих катализаторов низкотемпературной конверсии СО характеризуются сложной многостадийной схемой получения сырьевых компонентов и самого катализатора, высокими материальными и энергетическими затратами, большим количеством сточных вод и газовых выбросов, требующих дополнительной очистки. Совершенствование существующих технологий получения может быть связано с разработкой новых нетрадици-

онных методов приготовления и поиском доступных и дешевых источников сырья. Метод механохимического синтеза позволяет использовать различные ингредиенты, сократить стадийность производства и повысить его экологичность за счет снижения количества используемой воды. Показана возможность механохимического синтеза алюмоцинкмедного катализатора, не уступающего аналогам, приготовленных традиционными способами. Предлагаемая технология заключается в механохимической обработке металлических порошков или их оксидов раствором карбоната аммония с добавлением промоторов, гидротермальной и термохимической обработке массы.

Взаимодействие в системе $\text{Cu-Zn-(NH}_4\text{)}_2\text{CO}_3$ протекает с образованием аммиачно-карбонатных соединений меди и цинка.

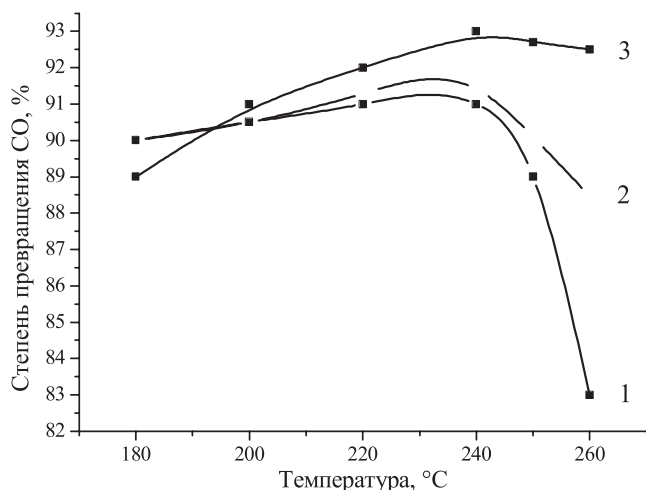
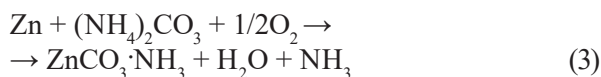
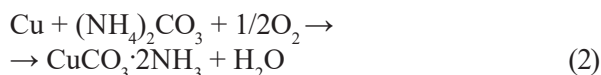


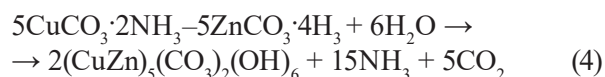
Рис. 3. Зависимость степени превращения СО от температуры для катализаторов низкотемпературной конверсии СО. Марка катализатора: 1 – Н1; 2 – Н2; 3 – Н3



Рентгенофазовым анализом установлено, что продукты реакции идентифицируются как аммиакаты карбонатов меди и цинка.

Следующим этапом синтеза катализатора является смешение аммиакатов с γ -оксидом алюминия, выполняющим роль носителя и промотирующей добавки.

Термическая обработка системы, состоящей из аммиакатов меди и цинка, приводит к образованию смеси индивидуальных оксидов меди и цинка, обладающих низкой каталитической активностью. Поэтому на третьем этапе систему подвергают гидротермальной обработке (ГТО) при температуре 60–150 °С. После 50 минут ГТО аммиакаты полностью разлагаются. При этом происходит постепенное удаление аммиака и углекислого газа, разрушение аммиакатов и образование гидрокарбоната соединения меди и цинка со структурой природного минерала аурихальцита:



Образование аурихальцита подтверждено рентгенофазовым анализом. Таким образом, синтез двойных солей и гидрокарбонатов меди и цинка при взаимодействии металлов с карбонатом аммония реализуется в два этапа. На первом наблюдается образование аммиакатов меди и цинка. На втором – в ходе процесса ГТО углекислые аммиакаты при обработке паром образуют аурихальцит, при этом так же возможна гидратация $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; и его взаимодействие с гидрокарбонатом меди и цинка.

Последующий термолиз (реакция 5) полученной системы гидрокарбонатного соединения с носителем и промоторами приводит к формированию высокодисперсной оксидной композиции с распределением ионов металлов в матрице оксида цинка:

Таблица 2

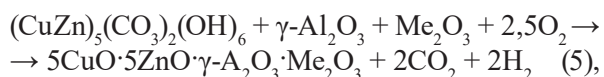
Содержание примесей в конденсате на промышленных катализаторах низкотемпературной конверсии СО

Наименование катализатора	Содержание примесей, мг/л				
	Аммиак	Метанол	Амины	Формиаты	Общее количество
Н1	18,0	1,2	9,0	0,4	28,6
Н2	20,2	0,5	7,48	–	28,18
Н3	16,3	0,5	6,68	0,1	23,58

Таблица 3

Состав и каталитическая активность образцов катализатора

№	Состав катализатора, %	Содержание органических примесей в конденсате, мг/л	Степень превращения СО
			при 200 °С и объемной скорости 5000 час ⁻¹
1	CuO – 52; ZnO – 32; Al ₂ O ₃ – 16	19,9	89,2
2	CuO – 42; ZnO – 42; Al ₂ O ₃ – 15; Cs ₂ O – 1	5,59	90,0
3	CuO – 42; ZnO – 42; Al ₂ O ₃ – 15; CeO ₂ – 1	4,62	91,2
4	CuO – 42; ZnO – 42; Al ₂ O ₃ – 15; Sm ₂ O ₃ – 1	3,77	90,8



где $\text{Me}_2\text{O}_3 - \text{La}_2\text{O}_3$.

Исследование процесса конверсии СО на опытных образцах показало, что степень превращения СО на них составляет 89,2–91,2 %.

Следует отметить, что наряду с активностью катализаторов большое значение имеет и их селективность, которая оценивалась нами по содержанию побочных примесей в конденсате. В производстве аммиака конденсат возвращается в систему парообразования в результате сокращаются затраты на предварительную подготовку и обессоливание воды, снижаются потери тепла и продолжительность стадии продувки.

Анализ экспериментальных данных позволяет также заключить, что введение в состав Al-Zn-Cu систему оксидов лантана, церия и самария в количестве 1 %, не влияя существенно на активность контактов, позволяет уменьшить содержание нежелательных органических примесей в конденсате с 19,9 до 3,7 мг/л.

Заключение

Исследованы физико-химические характеристики зарубежных катализаторов низкотемпературной конверсии монооксида углерода в производстве аммиака. Показано, что высокая каталитическая активность обеспечивается наличием высокой дисперсностью и площадью поверхности 67,3–125,1 мг/л, применением промотирующих добавок в виде соединений Al, K, Na, а также развитой монодисперсной пористой структурой с эффективным размером пор до 8,5 нм.

Определен качественный и количественный состав примесей в конденсате в процессе низкотемпературной конверсии СО.

Показана возможность механохимического синтеза алюмоцинкмедного катализатора с высокими физико-химическими характеристиками.

Установлено, что химическое взаимодействие в системе Cu-Zn-(NH₄)₂CO₃ протекает с образованием аммиакатов меди и цинка состава CuCO₃·2NH₃ и ZnCO₃·NH₃, которые в процессе дальнейшей переработки образуют гидрокарбонатное соединение со структурой аурихальцита

(CuZn)₅(CO₃)₂(OH)₆, в процессе термолитиза которого формируется высокодисперсная система, содержащая твердый раствор анионно-модифицированных оксидов.

Работа выполнена на кафедре технологии неорганических веществ и в институте кинетики и термодинамики химических процессов ИГХТУ

Литература

1. *Атенаева Е.А.* Globaldata. Нефтегазовая вертикаль. 2018. №2. С. 23–26.
2. Производство аммиака, минеральных удобрений и неорганических кислот. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 2 – 2015. Москва.: Бюро НДТ. 2015. 909 с.
3. Обзор рынка аммиака в СНГ. ООО «ИГ «Инфомайн». Изд. 7. 2017. 210 с.
4. *Голосман Е.З., Кононова Д.Е.* Российский химический журнал РХО им. Д.И. Менделеева. 2006. №3. С. 167–171.
5. *Вакк Э.Г., Майков А.В.* Производство аммиака. М.: Галерея Принт. 2017. 239 с.
6. *Янковский Н.А.* Аммиак. Вопросы технологии. Донецк.: ГИК «Новая волна «ООО «Лебедь». 2001. 497 с.
7. *Вакк Э.Г., Шуклин Г.В., Лейтес И.Л.* Получение технологического газа для производства аммиака, метанола, водорода и высших углеводородов. Теоретические основы, технология, катализаторы, оборудование, системы управления. Учебное пособие. М.: 2011. 480 с.
8. *Ильин А.П., Смирнов Н.Н., Ильин А.А.* Рос. хим. журн. РХО им. Д.И. Менделеева. 2006. Т. 50. №3. С. 84–93.
9. *Комаров Ю.М., Ильин А.А., Смирнов Н.Н., Ильин А.П., Бабайкин Д.В.* ЖПХ. 2013. №1. С. 31–35.
10. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. Пер. с англ., 2-е изд. – М.: Мир. 1984. 306 с.
11. *Баронская Н.А., Минюкова Т.П., Хасин А.А., Юрьева Т.М., Пармон В.Н.* Успехи химии. 2010. Т. 79. С. 1112–1133.
12. Справочник азотчика, М. Химия. 1986. 512 с.
13. *Ильин А.А., Бабайкин Д.В., Смирнов Н.Н., Ильин А.П.* Известия вузов. Химия и химическая технология. 2013. Т. 56. №12. С. 3–14.
14. *Бабайкин Д.В., Ильин А.А., Ильин А.П., Румянцев Р.Н., Денисова К.О.* Известия вузов. Химия и химическая технология. 2015. Т. 58. №9. С. 29–33.