



УДК: 66.097.661.961

Бехзод ФАРМАНОВ,
доцент Каршинский инженерно-экономический институт
E-mail: behzod_9900@bk.ru

На основе отзыва доцент КИЭИ, к.т.н. Росилов М.С.

CATALYST CARRIERS FOR NATURAL GAS PRIMARY REFORMING AND THEIR GEOMETRY

Annotation

Without nitrogen fertilizers such as ammonium nitrate, urea, ammonium sulfate, it is impossible to meet the needs of the population of our planet for food products. Their production is related to the purification of sulfur compounds in natural gas by absorption into zinc absorbers. Every year, in the process of cleaning natural gas from sulfur compounds, a large amount of waste zinc absorbers of the GIAP brand is produced. Due to the low production of zinc in the country and its high cost, serious attention is paid to the use of industrial catalysts produced in recent years as secondary raw materials.

Keywords: Synthesis gas, carrier, catalyst, spinel, aluminum, nickel, calcium and magnesium.

TABIIY GAZNI BIRLAMCHI ISLOH QILISH UCHUN KATALIZATOR TASHUVCHILAR VA ULARNING SHAKLI

Annotatsiya

Dunyoda ammiakli selitra, karbamid, ammoniy sulfat kabi azotli o'g'itlarsiz sayyoramiz aholisining oziq-ovqat mahsulotlariga bo'lgan ehtiyojini qondirib bo'lmaydi. Ularning ishlab chiqarilishi tabiiy gaz tarkibidagi oltingugurtli birikmalarni rux absorberlariga yuttirish orqali tozalash bilan bog'liq. Har yili tabiiy gazni oltingugurt birikmalaridan tozalash jarayonida katta miqdorda GIAP markali chiqindi rux absorberlar hosil bo'ladi. Mamlakatda rux ishlab chiqarishning kamligi, uning qimmatligi tufayli keyingi yillarda ishlab chiqarilgan sanoat katalizatorlaridan ikkilamchi xom ashyo sifatida foydalanishga jiddiy e'tibor qaratilmoqda.

Kalit so'zlar: Sintez gaz, tashuvchi, katalizator, shpinel, alyuminiy, nikel, kaltsiy va magniy.

НОСИТЕЛИ КАТАЛИЗАТОРОВ ПЕРВИЧНОГО РИФОРМИНГА ПРИРОДНОГО ГАЗА И ИХ ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ ФОРМА

Аннотация

Без азотных удобрений, таких как аммиачная селитра, мочевина, сульфат аммония, невозможно обеспечить потребности населения нашей планеты в продуктах питания. Их производство связано с очисткой сернистых соединений в природном газе путем абсорбции в цинковых поглотителях. Ежегодно в процессе очистки природного газа от соединений серы образуется большое количество отходов цинковых поглотителей марки ГИАП. В связи с низким производством цинка в стране и его высокой стоимостью серьезное внимание уделяется использованию промышленных катализаторов, произведенных в последние годы, в качестве вторичного сырья.

Ключевые слова: Синтез-газ, носители, катализатор, шпинель, алюминия, никеля, кальция и магния.

Введение. В настоящее время в мире ведутся научные исследования по синтезу катализаторов с высокой прочностью, низким гидравлическим сопротивлением и удельной поверхностью. В этом плане особое внимание уделяется созданию технологии производства собственных высокоэффективных и прочных катализаторов на основе переработки отработанных промышленных катализаторов; разработка технологии извлечения никеля из отработанных промышленных катализаторов; технологии получения высокопрочных носителей катализаторов риформинга и научные основы получения никельсодержащего катализатора на высокопрочном носителе.

Обзор литературы. Основными сырьевыми источниками для процесса синтез-газа являются уголь, природный газ и лёгкие углеводороды, вода и другие.

Схема синтез-газа широко применяются для получения широкого ряда продуктов нефтехимии, а также дизельных, бензиновых и керосиновых фракций (рис. 1).

Производство метанола является одним из основным потребителем синтез-газа, что входит в состав десяти основных химических продуктов [1]. Метанол является сырьевым материалом для синтеза ценных органических соединений, таких как метилтретбутиловый эфир, диметиловый эфир, формальдегид, олефины и др. [2].

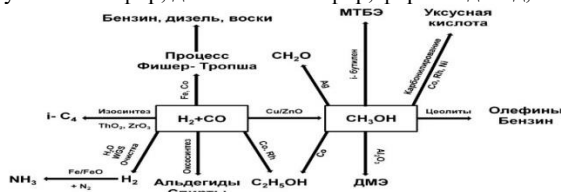


Рисунок 1. Основные направления по применению схемы синтез - газа.

Основное количество синтез-газа расходуется на синтез водорода. Главным потребителем водорода является производство аммиака. Другая его часть используется на нефтехимии для обогащения нефтяного сырья, в процессах гидроочистки (очистка от серо- и азотсодержащих соединений), гидрокрекинга и других гидрогенизационных процессах, например получение бензина, дизельного и реактивного топлива.

Паровой риформинг - это процесс получения водорода и синтез-газа путем взаимодействия пара и углеводородов в реакторе-реформере при повышенных температурах в присутствии металл содержащих катализаторов. Для этого более подходящим термином подходит данный тип реакции, так называемой «оксигенолиз», что характеризует разрыв C-C и C-H связей в результате взаимодействия углеводорода с кислородсодержащими частями.

Методика. Химический анализ исходных, промежуточных и конечных продуктов проводили известными методами [3; 280 с., 4; 448 с., 5; 1206 с.].

Содержание никеля определяли фотоколориметрическим методом, основанном на образовании комплекса никеля с димитилглиоксимом малиново-красного цвета (реактив Чугаева). Оптическую плотность растворов измеряли на фотоколориметре макрки ФЭК-3 с зеленым фотофильтром при длине волны 540 нм в кюветах толщиной 1 см.

Алюминий определяли фотоколориметрическим методом, основанном на образовании соединения алюминия с эриохромцианидом R, обладающим ярким красно-фиолетовым цветом. Оптическую плотность растворов измеряли при длине волны 530 нм.

Кальций и магний определяли комплексонометрическим методом, основанным на изменении окраски индикатора (флуорексона при определении кальция и кислотного хром темно-синего при определении магния) при взаимодействия ионов кальция и магния с трилоном Б.

Определение сульфатов проводили весовым методом, основанным на осаждении сульфатов хлористым барием в кислой среде и последующем взвешивании осадка.

Результаты исследований. Современные катализаторы нанесенного типа содержат 7,5÷14% NiO на керамическом корундовом носителе из α -Al₂O₃, применяемого в чистом виде или с добавками основного характера [6; С. 725-730].

Катализаторы нанесенного типа не чувствительны к обработке влажным паром. Они весьма термостабильны. В катализаторах фирмы "Haldor Topsoe" используется также носители на основе алюмомагниевого шпинели. Носители, используемые фирмами «Jonhson Matthey» и «Sud-Chemic», состоят из алюмината кальция.

Моноалюминат кальция - CaO- Al₂O₃ можно получить сухим способом по технологии института НИИЦемент реакцией известняка с глиноземом при 1480÷1520°C. Однако удельная поверхность моноалюмината кальция, полученного сухим способом, не превышает 2÷4 м²/г, механическая прочность - 200÷230 кг/см².

Обработкой моноалюмината кальция в различных реакционных средах получены носители и адсорбенты с развитой удельной поверхностью и высокой механической прочностью.

Показано, что по мере гидратации моноалюмината кальция одновременно будет возрастать удельная поверхность и механическая прочность.

Галюмины, полученные гидратацией моноалюмината кальция имеют поверхность до 260 м²/г, однако сведения о термоустойчивости галюминов при температуре выше 1000÷1100°C отсутствуют.

Работа посвящена разработке и внедрению технологии производства корундового носителя с насыпной плотностью 0,90÷0,98 кг/дм³, водопоглощением 19÷21,7%, массовой долей Al₂O₃ - 99,5÷99,7%. Опытные партии носителя в количестве 111 т поставлены ОООНПК «Алвиго-КС» в 2001-2004 гг.

Изучено влияние количества Са-содержащего компонента, способа ведения и режимов термообработки корундового носителя катализатора на его свойства. Получен корундовый носитель с добавкой Са-содержащего компонента со следующими показателями свойств: водопоглощение - 23÷24%, предел прочности при сжатии 520÷680 кг/см², удельная поверхность - 2 м²/г. Исходным материалом служил глинозем с определенным содержанием α -Al₂O₃ и гидроксида алюминия в форме гидрагиллита.

Добавка СаО способствует повышению прочности до 500÷600 кг/см², при этом водопоглощение находится на уровне 22÷24%, что связано с образованием алюминатов кальция. Корундовый носитель марки ЖК по ТУ 26,2-0019053-232-2003 с вышеперечисленными показателями свойств поставляется для использования на нефтехимических предприятиях. Алюмокальциевый носитель с высокоразвитой удельной поверхностью - 100÷200 м²/г и микропористой структурой можно получить обработкой водой алюминатов кальция.

Таблица 1

Цемент «Талюм» является алюмокальциевым цементом и по фазовому и механическому составу близок высокоглиноземистому цементу

Химический состав, %						Фазовый состав, %			С уд.
СаО	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	SO ₂	Na ²⁺ K ₂ O	Моноалюм. кальция Са	Диалюм. кальция	Ко-рунд	м ² /г
20,9	78,2	0,48	0,01	0,08	0,33	21	71	7	0,284

Многие авторы предлагают талюм обрабатывать водой и прокалывать при 40°C в течение 5 часов. Обработку – гидратацию талюма проводят при непрерывном перемешивании с водой при соотношении талюм: вода = 1:5 подъемом температуры от комнатной до 80°C в течение 1 часа и далее при 80°C - в течение 2 часов.

В 1980-85 гг. в ГИАП были разработаны и испытаны в опытно-промышленном масштабе катализаторы шахтной конверсии углеводородных катализаторов марок ГИАП-29 и ГИАП-30.

Для приготовления носителя был использован глинозем с добавкой 27% древесной муки и связующего раствора. Связующий раствор готовится смесь из азотно-кислого водного кальция (10%), азотной кислоты с концентрацией 45÷47% (14%) и конденсата (14,7%).

Температура прокали 1300÷1380°C, продолжительность прокали после достижения 1300°C составила 4 часа. В составе прокаленного носителя катализатора ГИАП-29/30 содержится 99% корунда (α -Al₂O₃); 0,25% СаО; 0,14% TiO; 0,21% SiO₂; 0,20% Fe₂O₃; 0,2% (Na₂O + K₂O). При этом на рентгенограмме обнаружено небольшое количество алюмината кальция СаО·6Al₂O₃, что повлияло на влагопоглощаемость

и механическую прочность носителя, средняя влагопоглощаемость составила $26,4 \pm 30,1\%$, а механическая прочность - $2 \pm 215,9$ кг/см².

Заслуживает внимание носитель на фарфоровой основе, в частности электротехнического фарфора, отличающегося от обычного фарфора высоким содержанием глины.

Геометрическая форма носителей [7; pp. 264-266]. Снижение гидравлического сопротивления в слое катализатора и одновременное повышение геометрической и удельной поверхности гранул катализаторов позволяют резко повысить производительность агрегатов, или при сохранении нагрузки по газу, снизить затраты на компрессию, значительно увеличить срок службы реакционных труб. Поэтому наиболее эффективными и перспективными являются нанесенные катализаторы сложной геометрической формы - многодырчатые цилиндры с числом отверстий от 4 до 7, однодырчатые цилиндры с наружными канавками, четырехдырчатые цилиндры с наружными канавками и др.

Например, имеется информация о разработке в ГИАП в 1988-90 гг катализатора первичного риформинга на многодырчатом носителе произведенной ВНР. Сопротивление печи на этом катализаторе на 25% меньше, чем на кольцевидном катализаторе ГИАП-19.

При соотношении тальк, каолин и глинозем, которые по содержанию окислов соответствует составу $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$, после обжига при 1410°C получается кардьеритовый фарфор с высокой термостойкостью и прочностью.

Катализаторы первичного риформинга на основе электротехнического фарфора изготавливают нанесением никеля напылением.

Оксид кальция с окисью алюминия образует соединения $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$, и др. в зависимости от соотношения $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ и температуры обжига. При соотношении $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3 = 354:0,645$ инвариантная точка в системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, соответствующая моноалюминату кальция, находится при температуре 1400°C . Следовательно, температура прокалики носителя с добавкой кальция должна быть не ниже 1400°C .

Для равномерного распределения кальция, рекомендуется добавлять кальций в виде раствора азотнокислого водного кальция. Совершенствованию катализаторов паровой конверсии углеводородных газов посвящены ряд изобретений.

Сравнение механической прочности образцов показали, что добавление $3,75 \pm 7,5\%$ MgO в шихту повышает механический прочность катализатора с 15,6 МПа до 24 МПа. Причём нанесение NiO методом пропитки из растворов $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ дополнительно повышает механическую прочность ещё на 2 ± 4 МПа. Добавленный в шихту MgO образует с Al_2O_3 соединение MgAl_2O_4 . Следует отметить, что активный компонент катализатора - NiO также при прокатке образует твёрдый раствор с $2\text{Al}_2\text{O}_3$ в виде NiAl_2O_4 и повышает механическую прочность.

Таким образом, введением MgO в шихту носителя катализатора можно получить более прочный носитель.

Прочность катализатора, полученного на упрочненном носителе увеличивается до 24 МПа.

На рис. 2 приведена рентгенограмма готового никельсодержащего катализатора, на котором имеются интенсивные пики $4,65\text{\AA}$, характерные для MgAl_2O_4 , $2,85\text{\AA}$ для $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $2,43$ и $1,42\text{\AA}$ для NiAl_2O_4 , $2,08\text{\AA}$ для NiO, $1,55\text{\AA}$ для $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

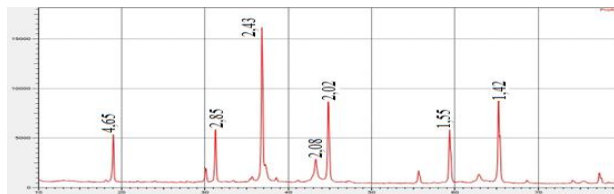


Рис. 2. Рентгенограмма готового катализатора.

Получены микрофотографии сканирующей электронной микроскопии готового никельсодержащего катализатора со снятием штрихрентгенограмм и установлены количественные характеристики, присутствующих в готовых катализаторах, химических элементов. Полученные данные свидетельствует, что основными элементами являются кислород, алюминий, никель, кальций и магний (рис. 3).

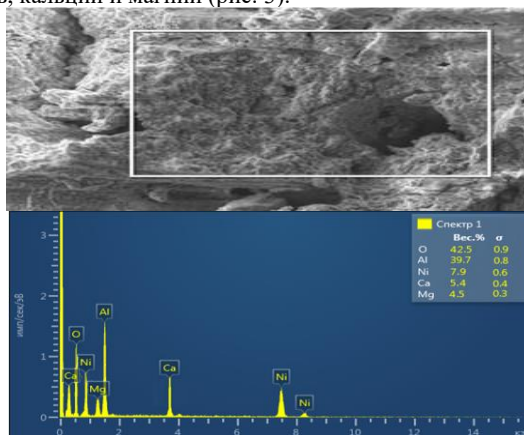


Рис. 3. Микрофотография сканирующей электронной микроскопии готового катализатора.

Содержания кислорода, алюминия, никеля, кальция и магния составляют: 42,57%, 39,7%, 7,87%, 5,36%, 4,5%, соответственно.

Закключение. Обобщением результатов разработки катализатора первичного риформинга на алюмокальциевом носителе и опытно-промышленных испытаний показано, что катализатор по концентрации метана на выходе из трубчатой печи (по активности) отвечает требованиям химической промышленности.

Однако при продолжительная эксплуатация катализатора приводит к увеличению гидравлического сопротивления в трубах. Печи, приводит к растрескиванию отдельных труб. При выгрузке катализатора из трубчатой печи обнаружено 25÷30% разрушенных гранул. Одной из причин тому является недостаточная механическая прочность.

Разработана технология получения более прочного носителя путем модификации оксидом магния.

Оксид магния образует Al-Ca-Mg шпинель, проявляющую более высокую прочность, чем Al-Ca шпинель.

Образование Al-Ca-Mg шпинели подтверждено результатами рентгенографических, спектральных исследований, а также снятием электронного изображения катализатора.

Разработана схема опытно-промышленного производства упрочненного катализатора для использования в шахтном конверторе производства синтез - газа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Larminie J., Dicks A., McDonald M. S. Fuel cell systems explained. // Vol 2. Chichester: J. Wiley, 2003. - pp. 32-38.
2. Rostrup-Nielsen J.R. Catalytic steam reforming. 5th ed. // In: Catalysis, Science and Technology. Berlin: Springer, 2004. - pp. 1-117.
3. Крашенинников С.А. Технический анализ и контроль в производстве неорганических веществ. – М.: Высшая школа, 2006. – 280 с.
4. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия сточных промышленных сточных вод. - М., Химия, 2004. - 448 с.
5. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. ч. 2. - М.: Химия, 1999. - 1206 с.
6. Farmanov B.I., Dadaxodjayev A.T., Mirzakulov X.CH. Development of technology for preparing strong carriers and nickel catalysts on their basis for primary reforming of natural gas // ACADEMICIA: An International Multidisciplinary Research Journal, ISSN:2249-7137. – 2020. - Vol. 10. - Issue 4. - Impact Factor: SJIF 2020 = 7.13 India-2020 - pp. 725-730. <https://www.sarj.com>.
7. Farmanov B.I., Tavashov Sh.X., Ismailov F.S. Development of production of natural gas primary reforming catalyst. // International Journal on Integrated Education. – 2020. - Volume 3. - Issue 9. – pp. 264-266.