

Разработка катализатора паровой конверсии метана для повышения технико-экономических показателей трубчатой печи

А.В. Дульнев, А.В. Обысов, С.М. Соколов, В.И. Головкин

ООО «Новомосковский институт азотной промышленности-Катализатор» (ООО «НИАП-Катализатор»)

ПРОЦЕСС ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА ЯВЛЯЕТСЯ ОСНОВНЫМ ПРОЦЕССОМ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕЗ-ГАЗА В КРУПНОТОННАЖНЫХ ПРОИЗВОДСТВАХ АММИАКА, МЕТАНОЛА И ПРОДУКТОВ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА. ЯДРОМ ЭТОГО ПРОЦЕССА ЯВЛЯЕТСЯ ТРУБЧАТАЯ ПЕЧЬ С ОГНЕВЫМ ОБОГРЕВОМ. ХАРАКТЕРИСТИКИ КАТАЛИЗАТОРА ОКАЗЫВАЮТ ОСНОВНОЕ ВЛИЯНИЕ НА ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬ ТРУБЧАТОЙ ПЕЧИ И СРОК СЛУЖБЫ ЭТОГО ОБОРУДОВАНИЯ, ЯВЛЯЮЩЕГОСЯ ОДНИМ ИЗ НАИБОЛЕЕ ДОРОГИХ В СОВРЕМЕННЫХ ПРОИЗВОДСТВАХ АММИАКА И МЕТАНОЛА. ОТ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ ТРУБЧАТОЙ ПЕЧИ, В КОНЕЧНОМ СЧЕТЕ, ЗАВИСИТ И ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬ АГРЕГАТА В ЦЕЛОМ.

Никелевый катализатор конверсии метана должен обладать комплексом характеристик, основными из которых являются: высокая активность и стабильность, большая площадь геометрической поверхности, низкое газодинамическое сопротивление, высокая механическая прочность и термостойкость [1-3].

Процесс разработки катализатора конверсии метана можно условно разделить на два направления:

1. Разработка носителя катализатора, обладающего максимальной площадью поверхности слоя при высокой прочности и низком газодинамическом сопротивлении катализатора. Форма и размер носителя и соответственно самого катализатора, значительно влияют также на коэффициент теплопередачи.

2. Усовершенствование активной части катализатора, включая методы нанесения, обеспечивающие получение высококачественного, активного и стабильного катализа-

тора на разработанном носителе с наименьшими затратами.

Размер и форма гранул катализатора конверсии метана непосредственно влияют на его активность, газодинамическое сопротивление, характеристики теплопередачи, а значит, на производительность пе-

ПРОЦЕСС ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА ЯВЛЯЕТСЯ ОСНОВНЫМ ПРОЦЕССОМ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕЗ-ГАЗА В КРУПНОТОННАЖНЫХ ПРОИЗВОДСТВАХ АММИАКА, МЕТАНОЛА И ПРОДУКТОВ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

чи. Катализатор в форме колец, долгое время являвшийся стандартным для всех производителей катализаторов конверсии метана, начиная с 90-х годов прошлого века, перестал удовлетворять все возрастающим требованиям потребителей. В Новомосковском институте азотной промышленности (НИАП) большое

внимание было уделено разработке катализатора сложной формы, максимально удовлетворяющего вышеуказанным требованиям.

Была разработана технология производства носителей катализаторов на основе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ методом шликерного литья под давлением. В табл. 1 представлены основные характеристики носителей катализаторов, имеющих форму цилиндра с семью отверстиями. Для сравнения приведены данные по кольцевидному носителю (R), на основе которого выпускается катализатор конверсии природного газа НИАП-18 [4].

Для получения газодинамических характеристик катализаторов был создан опытный газодинамический стенд с испытательными трубами внутренним диаметром от 76 до 95 мм и высотой 1600 мм. В трубы загружались катализаторы, через слой которых пропускали воздух, определяя его расход по перепаду давления на диафрагме. Расход воздуха составлял от 50 до 250 м³/ч. Газодинамическое сопротивление измеряли с помощью образцовых манометров.

Известно, что перепад давления в слое частиц определяется зависимостью [5]:

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{\rho w^2}{2} \cdot \frac{\alpha}{\epsilon^3} \cdot f_s \quad (1)$$

где $\Delta P/L$ – перепад давления на единицу высоты слоя, Па/м;

w – линейная скорость газа, рассчитанная на полное сечение реактора, м/с;

ρ – плотность газа, кг/м³;

α – удельная геометрическая поверхность слоя, м²/м³;

ϵ – порозность слоя, м³/м³;

f_s – коэффициент газодинамического сопротивления.

Величина порозности и поверхность слоя зависят от формы и размеров элементов слоя и характера их упаковки. Таким образом, сопротивление слоя катализатора данной формы и размера определяется произведением ρw^2 . Испытания

ТАБЛ. 1. ХАРАКТЕРИСТИКИ НОСИТЕЛЕЙ КАТАЛИЗАТОРОВ КОНВЕРСИИ ПРИРОДНОГО ГАЗА

Характеристики	Условное обозначение			
	R	C7f	C7c	C7cs
Геометрические размеры, мм				
• Диаметр гранулы (D)	14,5	19,4	18,7	16,3
• Высота гранулы (H)	11,4	14,9	15,7	14,0
• Высота образующей гранулы (h)	—	—	11,5	10,3
• Диаметр отверстия (d)	6,2	3,4	3,9	3,0
Насыпная плотность, кг/дм ³	0,91	0,96	0,85	0,89
Порозность слоя, м ³ /м ³	0,507	0,466	0,523	0,515
Поверхность слоя, м ² /м ³	325	350	340	425
Механическая прочность, Н/гран	340	510	440	420

проводили в диапазоне значений ρw^2 и чисел Re, соответствующих реальным условиям работы трубчатой печи.

Полученные результаты приведены на рис. 1. Представление результатов в виде графика зависимости газодинамического сопротивления ($\Delta P/L$) от ρw^2 удобно еще и потому, что позволяет по известному показателю реального промышленного процесса (ρw^2) установить, какое сопротивление будет иметь слой катализатора в данном процессе при данных условиях.

Переход от кольца к носителю в форме цилиндра с семью отверстиями (C7f) позволил снизить газодинамическое сопротивление на 15% и одновременно повысить поверхность слоя на 7%.

Для дальнейшего снижения газодинамического сопротивления было применено скругление торцевых поверхностей и увеличение диаметра отверстий носителя. Форма гранулы с двояковыпуклыми торцами (C7c) обеспечила снижение газодинамического сопротивления более чем на 45% по сравнению с кольцевидным катализатором. Катализатор на носителе C7c обладает наименьшим сопротивлением, однако низкое значение удельной геометрической поверхности позволяет рекомендовать его только для послойной загрузки совместно с катализатором, имеющим высокую поверхность слоя.

Необходимость существенного повышения площади геометрической поверхности слоя приводит к необходимости выбора формы и размеров гранулы, обеспечивающих как низкое газодинамическое сопротивление, так и высокое значение площади поверхности. Примером такой гранулы является оптимизированный носитель C7cs, имеющий поверхность слоя на 30% больше, чем у носителя R и при этом на 30% более низкое сопротивление. Катализатор на носителе такой формы получил наименование НИАП-22 (НИАП-03-01) [6].

Катализатор НИАП-03-01 был впервые загружен в 1998 году в трубчатую печь агрегата аммиака Chemico ОАО «ТОЛЬЯТТИАЗОТ» в количестве 33 т. На протяжении всего периода эксплуатации (1998-2005 гг.) катализатор демонстрировал очень низкое сопротивление слоя (1-2 атм). Благодаря высоким эксплуатационным характеристи-

Рис. 1. Зависимость газодинамического сопротивления от произведения плотности газа на квадрат его линейной скорости для различных катализаторов

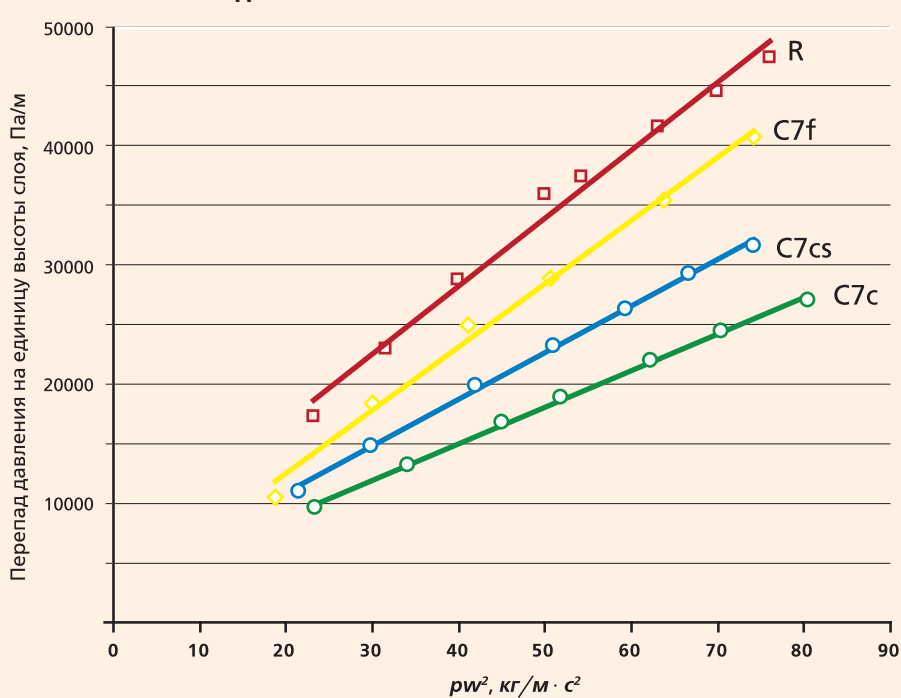


Табл. 2. ПРЕДПРИЯТИЯ, НА КОТОРЫХ БЫЛ ЗАГРУЖЕН КАТАЛИЗАТОР НИАП-03-01

Предприятие	Год начала и окончания эксплуатации	Тип агрегата, мощность
ОАО «ТОЛЬЯТТИАЗОТ», г. Тольятти	1998-2005 гг.	Аммиак, Chemico, 1360 т/сут
	2003 г.	Аммиак, АМ-76, 1360 т/сут.
	2003 г.	Аммиак, АМ-76, 1360 т/сут
	2004 г.	Аммиак, АМ-76, 1360 т/сут.
	2005 г.	Аммиак, Chemico, 1360 т/сут.
	2006 г.	Аммиак, Chemico, 1360 т/сут.
ОАО НАК АЗОТ МХК «Еврохим», г. Новомосковск	2003 г.	Метанол, М-300, 300 тыс. т/год
	2004 г.	Аммиак, АМ-70, 1700 т/сут.*
	2004 г.	Аммиак, ТЕС, 1700 т/сут.*
	2004 г.	Аммиак, ТЕС, 1360 т/сут.
ОАО «Салаватнефтеоргсинтез», г. Салават	2003 г.	Аммиак, АМ-76, 1700 т/сут.
	2005 г.	Бутиловые спирты**, П-101/1
	2006 г.	Бутиловые спирты**, П-101/2
	2006 г.	Аммиак, АМ-76, 1700 т/сут.
ОАО «Метафракс», г. Губаха	2002 г.	Метанол, 650 тыс. т/год
ОАО «АЗОТ», г. Березники	2005 г.	Аммиак, АМ-70, 1360 т/сут.
ООО «ЮРХАРОВНЕФТЕГАЗ», г. Надым	2006 г.	Метанол, 12 тыс. т/год
ОАО «Новочеркасский завод синтетических продуктов», г. Новочеркасск	2006 г.	Метанол, 100 тыс. т/год
ОАО «АЗОТ», г. Березники	2005 г.	Аммиак, АМ-70, 1360 т/сут
АО «АЗОТ», г. Рустави, Грузия	2005 г.	Аммиак, АМ-600, 600 т/сут.
АО «АЗОТ», г. Черкассы, Украина	2005 г.	Аммиак, АМ-600, 600 т/сут.
ОАО «Гродно Азот», Беларусь	2007 г.	Производство метанола и синтез-газа

* — фактическая производительность; ** — катализатор с дополнительным промотированием

кам данный катализатор получил широкое распространение на предприятиях России и ближнего зарубежья (табл. 2).

Особую актуальность проблема снижения газодинамического сопротивления приобрела в свете повсеместного форсирования аг-

регатов производства аммиака с мощности 1360 т/сут. до 1700 и более т/сут. Отмеченное выше положительное изменение характеристик катализатора при переходе от формы гранулы с плоскими торцевыми поверхностями к форме с выпуклыми торцами предопреде-

Рис. 2. Зависимость коэффициента газодинамического сопротивления от числа Рейнольдса

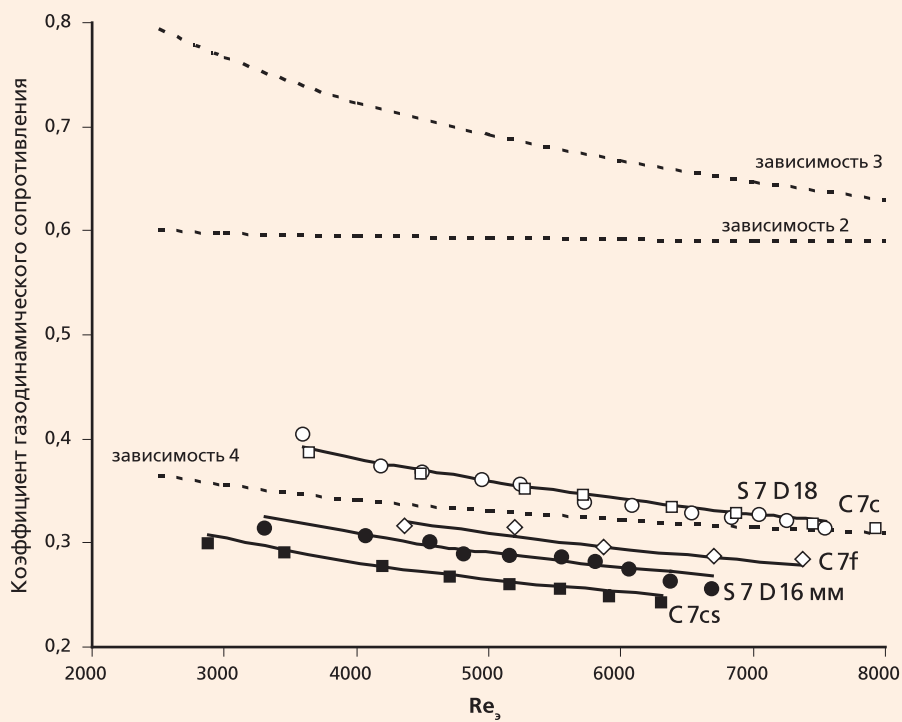
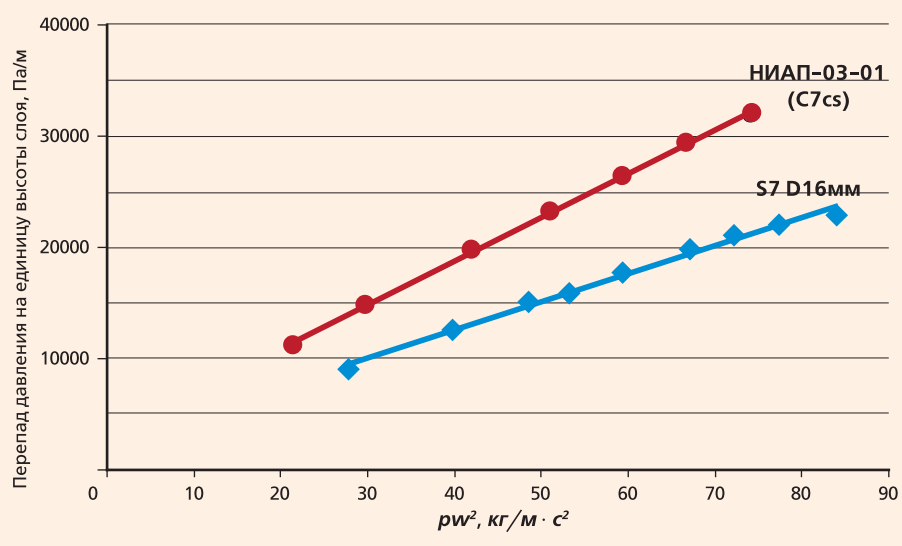


Рис. 3. Сравнение газодинамического сопротивления перфорированного шарового катализатора (S7 D16 мм) и катализатора НИАП-03-01



лило дальнейшее усовершенствование формы катализатора, которое заключается в увеличении кривизны торцов до получения сферической гранулы.

Первые экспериментальные данные, полученные для гранул сферического носителя с диаметром 18 мм, подтвердили теоретическое предположение и показали, что катализатор такой формы обладает уникально-низким газодинамическим сопротивлением.

Для определения коэффициента газодинамического сопротивления

f_s в формуле (1) существует целый ряд эмпирических формул [5]. Наиболее часто для расчета газодинамического сопротивления в слоях

ПЕРВЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ, ПОЛУЧЕННЫЕ ДЛЯ ГРАНУЛ СФЕРИЧЕСКОГО НОСИТЕЛЯ С ДИАМЕТРОМ 18 ММ, ПОДТВЕРДИЛИ ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ПРЕДПОЛОЖЕНИЕ И ПОКАЗАЛИ, ЧТО КАТАЛИЗАТОР ТАКОЙ ФОРМЫ ОБЛАДАЕТ УНИКАЛЬНО НИЗКИМ ГАЗОДИНАМИЧЕСКИМ СОПРОТИВЛЕНИЕМ

цилиндрических и кольцевидных гранул используются зависимости:

$$f_s = \frac{8 \cdot 4,8}{Re_s} + 0,585; \quad (2)$$

$$f_s = \frac{3,8}{Re_s^{0,2}}, \quad (3)$$

где Re_s — эквивалентный критерий Рейнольдса.

Для расчета слоев, состоящих из шаров с гладкой поверхностью в области больших значений Re_s ($Re_s = 2000-10000$) предложена зависимость [5]

$$f_s = \frac{1,09}{Re_s^{0,14}}. \quad (4)$$

Расчет коэффициентов сопротивления f_s по уравнениям (2) и (3) дает завышенные значения по сравнению с экспериментальными в 1,5-2,5 раза (рис. 2). Результаты, полученные по зависимости (4), лежат в области экспериментальных значений, однако также не могут обеспечить достаточной точности расчета.

Анализ экспериментальных данных позволил предложить формулу для расчета коэффициента газодинамического сопротивления для исследованных катализаторов сложной формы (цилиндров с семью отверстиями, цилиндров с семью отверстиями и двояковыпуклыми торцами, а также перфорированных шаров различных размеров)

$$f_s = \frac{52}{Re_s^{0,27}} \cdot \frac{d_s}{D}, \quad (5)$$

где D — диаметр реактора;
 d_s — эквивалентный диаметр порового канала в слое катализатора, который определяется по формуле [5]

$$d_s = \frac{4 \cdot \varepsilon}{a}. \quad (6)$$

Отклонение расчетных величин от экспериментальных в диапазоне $Re_s = 2000-8000$, отношении $D/d_s = 14-20$ не превышает 5%.

Теоретические расчеты и экспериментальные исследования позволили определить оптимальный типоразмер носителя и катализатора в форме перфорированного шара, характеристики которого в сравнении с катализатором НИАП-03-01 представлены в табл. 3. Катализатор в форме перфорированного шара превосходит катализатор НИАП-03-01 по площади поверхности и порозности слоя, не уступает ему по показателям механической прочности. При этом газодинамическое сопротив-

ление шарового катализатора на 30% ниже, чем у катализатора НИАП-03-01 (рис. 3).

Повышенная площадь поверхности слоя позволяет увеличить удельную активность катализатора, а значит и производительность трубчатой печи при том же объеме загрузки. За счет низкого насыпного веса катализатора сокращается масса его загрузки (по сравнению с НИАП-03-01 на 10%), а следовательно и снижается стоимость. На практике снижение гидравлического сопротивления даст возможность либо снизить перепад давления по печи риформинга, либо повысить нагрузку агрегата без увеличения перепада давления.

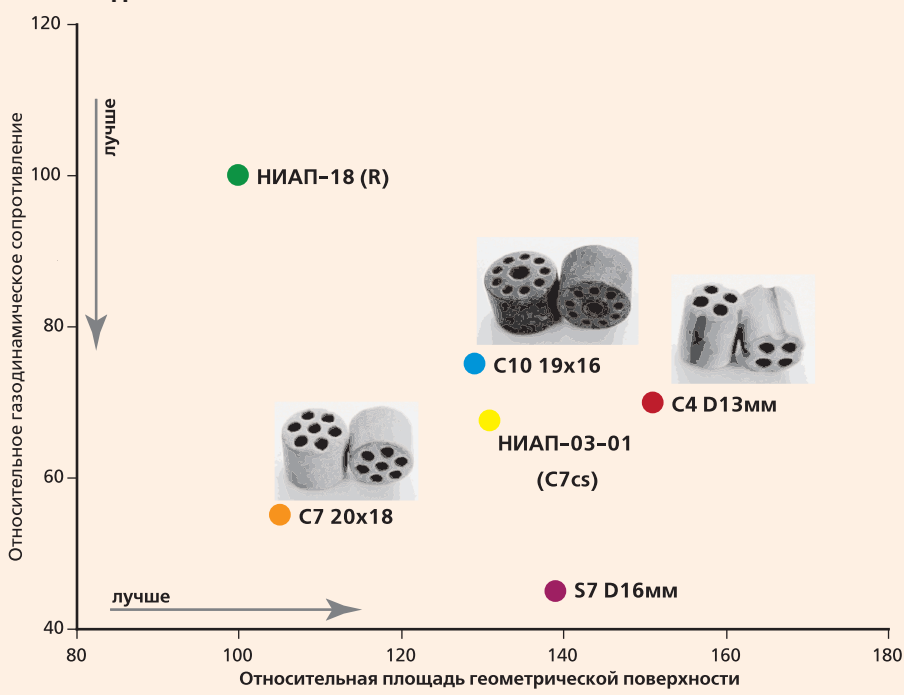
На рис. 4 приведено сравнение разработанного шарового катализатора (S7 16 мм) с катализаторами НИАП (НИАП-18, НИАП-03-01) и современными катализаторами конкурентами иностранных фирм в форме цилиндров с семью отверстиями (C7 20318), с десятью отверстиями (C10 19316), с четырьмя отверстиями и четырьмя желобками (C4 13318).

Представленные данные позволяют считать шаровой катализатор лучшим по соотношению сопротивление — геометрическая поверхность и абсолютным лидером по показателю газодинамического сопротивления.

Шаровой катализатор оптимальной формы обеспечивает равномерную загрузку в трубах риформинга (рис. 5). Это позволит исключить местные перегревы и значительно улучшить условия теплопередачи, что в свою очередь даст возможность уменьшить расход топливного газа и снизить температуру стенок труб и увеличить их рабочий ресурс.

Известно, что даже небольшое изменение температуры стенки труб существенно влияет на срок их службы. По прогнозу температура стенки трубы в печи паровой конверсии при эксплуатации шарового катализатора снизится примерно на 10°C, что даст воз-

Рис. 4. Сравнительные показатели газодинамического сопротивления и площади геометрической поверхности для различных катализаторов



можность продлить срок эксплуатации труб на несколько лет. Часто температура стенки трубы является фактором, ограничивающим нагрузку трубчатой печи, и снижение этой температуры в сочетании с пониженным газодинамическим

ТАБЛ. 3. ХАРАКТЕРИСТИКИ КАТАЛИЗАТОРОВ КОНВЕРСИИ ПРИРОДНОГО ГАЗА

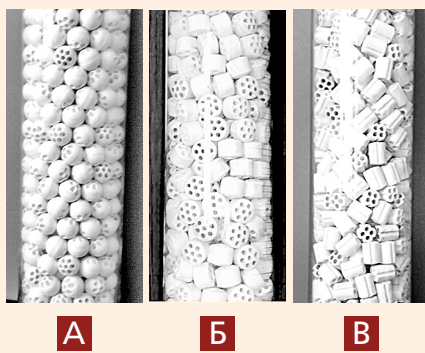
Характеристики	Условное обозначение	
	НИАП-03-01 (C7cs)	Перфорир. шар (S7 16 мм)
Диаметр гранулы, мм	16,3	15,9
Насыпная плотность, кг/дм ³	1,0	0,9
Порозность слоя, м ³ /м ³	0,515	0,612
Поверхность слоя, м ² /м ³	425	450
Мех. прочность, Н/гран	более 400	более 400

сопротивлением может позволить повысить нагрузку, а значит, и производительность печи.

Таким образом, оптимизация формы и размера катализатора конверсии метана позволила значительно улучшить его эксплуатационные характеристики.

Применение катализатора в форме перфорированного шара даст возможность существенно повысить технико-экономические показатели трубчатой печи паровой конверсии метана.

Рис. 5. ПРИМЕР УКЛАДКИ КАТАЛИЗАТОРОВ В ТРУБАХ



А — шаровой катализатор (S7 D 16 мм);
Б — НИАП-03-01 (C7cs);
В — C4 D 13 мм

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Справочник азотчика / Под общей редакцией Е.Я. Мельникова. — М.: Химия, 1986. Т. 1. — 512 с.
2. Производство технологического газа для синтеза аммиака и метанола из углеводородных газов / Под ред. А.Г. Лейбуш. — М.: Химия, 1971. — 288 с.
3. Егубаев С.Х. Создание современных технологий и катализаторов риформинга углеводородов в производстве водорода и водородсодержащих газов в промышленности России // Катализ в промышленности. — 2001, № 2. — С. 24-32.
4. ТУ 113-03-2010-93 Катализатор конверсии природного газа (НИАП-18).
5. Азров М.Э., Тодес О.М., Наринский Д.А. Аппараты со стационарным зернистым слоем // Химия, 1979. — 176 с.
6. ТУ 2171-006-00209510-2007 Катализатор никелевый НИАП-03-01.