

Исследование процесса получения катализатора конверсии метана на новом сферическом перфорированном носителе и оптимизация технологии его производства

А.В. Дульнев, А.В. Обысов, В.И. Головков, С.М. Соколов, Н.А. Левтринская
ООО «Новомосковский институт азотной промышленности-Катализатор» (ООО «НИАП-Катализатор»)



Наиболее распространенным методом производства нанесенных катализаторов является метод пропитки носителей окунанием, который считается наиболее простым по аппаратурному оформлению и позволяет получать достаточно однородные по составу катализаторы в больших объемах [1]. В общем случае он состоит из следующих стадий:

1. Удаление газа из пор носителя.
2. Погружение носителя в пропиточный раствор предшественников активных компонентов и промоторов.
3. Извлечение продукта из пропиточного раствора после выдержки и удаление избытка раствора.
4. Термообработка, которую мож-

но разделить на две стадии — сушка и прокалка.

Нанесенные катализаторы конверсии метана в большинстве случаев получают пропиткой носителя в растворе нитратов никеля и алюминия. Для получения заданного содержания никеля в катализаторе проводят до пяти пропиток с промежуточным прокаливанием катализатора.

ОПЫТ ЭКСПЛУАТАЦИИ КАТАЛИЗАТОРОВ КОНВЕРСИИ МЕТАНА ПОКАЗАЛ, ЧТО ДЛЯ ДОЛГОВРЕМЕННОЙ СТАБИЛЬНОЙ РАБОТЫ КАТАЛИЗАТОРА В ТРУБЧАТОЙ ПЕЧИ КОНЦЕНТРАЦИЯ ОКСИДА НИКЕЛЯ В КАТАЛИЗАТОРЕ НЕ ДОЛЖНА БЫТЬ НИЖЕ 11%

Вместе с тем, осуществление данного метода, применительно к производству катализатора конверсии метана, требует оптимизации параметров процесса для получения действительно высококачественных новых катализаторов с минимальными затратами.

Для определения зависимости активности катализатора риформинга от концентрации активного компонента были приготовлены образцы с различным содержанием никеля. Полученные образцы были исследованы в процессе паровой конверсии метана на проточно-циркуляционной установке (соотношение пар/газ — 2, кратность циркуляции — 100). Зависимость кажущейся энергии активации реакции конверсии метана от содержания никеля

представлена на рис. 1. Из приведенных данных следует, что с увеличением содержания никеля выше 6-7% активность катализатора находится практически на одном уровне. Однако многолетний опыт эксплуатации катализаторов конверсии метана показал, что для долговременной стабильной работы катализатора в трубчатой печи концентрация оксида никеля в катализаторе не должна быть ниже 11%.

Как известно, оксид алюминия является одним из наиболее эффективных промоторов (диспергаторов) никелевого катализатора конверсии метана, роль которого заключается в поддержании никеля в тонкодисперсном состоянии, а дисперсность активного компонента в катализаторе напрямую связана с его активностью [2]. Поэтому на первом этапе наибольший интерес представляло определение оптимального соотношения солей никеля и алюминия в пропиточном растворе, которое позволило бы, с одной стороны, получить активный термостойкий катализатор, а с другой — достичь необходимой концентрации активного компонента в катализаторе за минимальное число пропиток.

Для определения оптимального соотношения NiO/диспергатор были приготовлены пропиточные растворы с соотношением NiO/Al₂O₃ от 16,5 до 2,4, которые были использованы для получения образцов катализаторов на новом шарообразном перфорированном носителе. Носитель пропитывали в растворе при температуре 60°C в течение 1 часа. Проводили 3-4 пропитки с промежуточным прокаливанием образцов при температуре 400°C в течение 6 часов. Результаты рентгенофазового анализа полученных катализаторов приведены в табл. 1. Полученные данные свидетельствуют о крайне высокой дисперсности оксида никеля (размер кристаллитов 65-75 А) в катализаторах с соотношением NiO/диспергатор 2,4-2,8. Поскольку исходная дисперсность оксида никеля не всегда напрямую связана с дисперсностью восстановленного металлического никеля, указанные образцы были подвергнуты восстановлению в токе водорода в течение 7 часов и проработали на лабораторной установке в течение 20 часов в процессе паровой конверсии метана при соотношении пар/газ — 2/1 при температуре 750°C. Полученные данные показывают, что луч-

Рис. 1. Зависимость кажущейся энергии активации реакции конверсии метана водяным паром от содержания никеля в образце

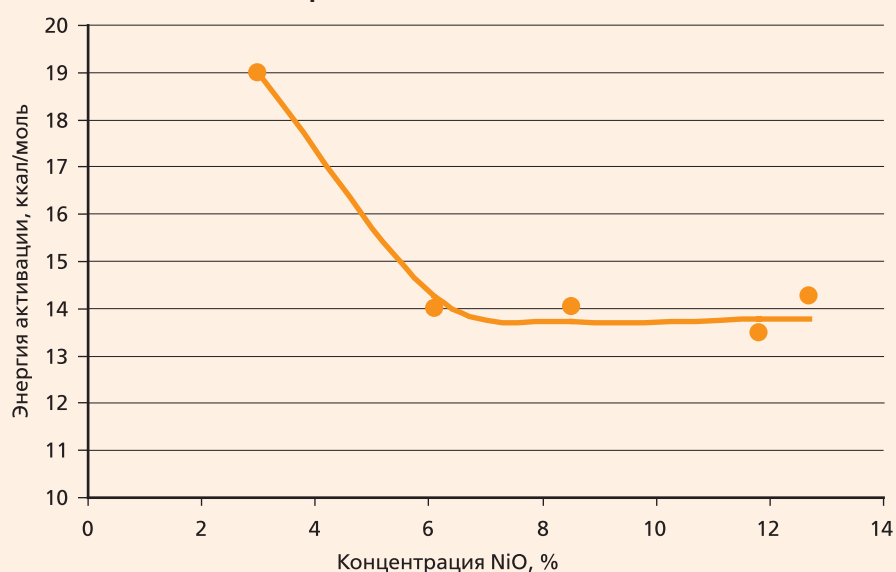


ТАБЛ. 1. РЕЗУЛЬТАТЫ РЕНТГЕНОФАЗОВОГО АНАЛИЗА КАТАЛИЗАТОРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРОПИТКОЙ НИКЕЛЬАЛЮМИНИЕВЫМ РАСТВОРОМ С РАЗЛИЧНЫМ СООТНОШЕНИЕМ NiO/Al₂O₃

Соотношение NiO/Al ₂ O ₃	Количество пропиток	Результаты рентгенофазового анализа		
		Размер кристаллитов NiO в исходном катализаторе, А	Размер кристаллитов Ni в катализаторе после восстановления, А	Размер кристаллитов Ni в катализаторе после 20 часов работы, А
16,5	3	550	300	570
9,5	3	320	340	360
6,0	3	400	430	440
4,7	3	400	240	280
3,2	4	300	125	130
2,8	4	65	100	100
2,4	4	75	105	70

шие результаты наблюдаются для образцов с высоким содержанием алюминия (NiO/диспергатор 3,2-2,4). Влияние соотношения NiO/диспергатор хорошо иллюстрируется результатами испытания образца с соотношением 16,5, размер кристаллитов никеля в котором увеличился почти в два раза, по сравнению с восстановленным об-

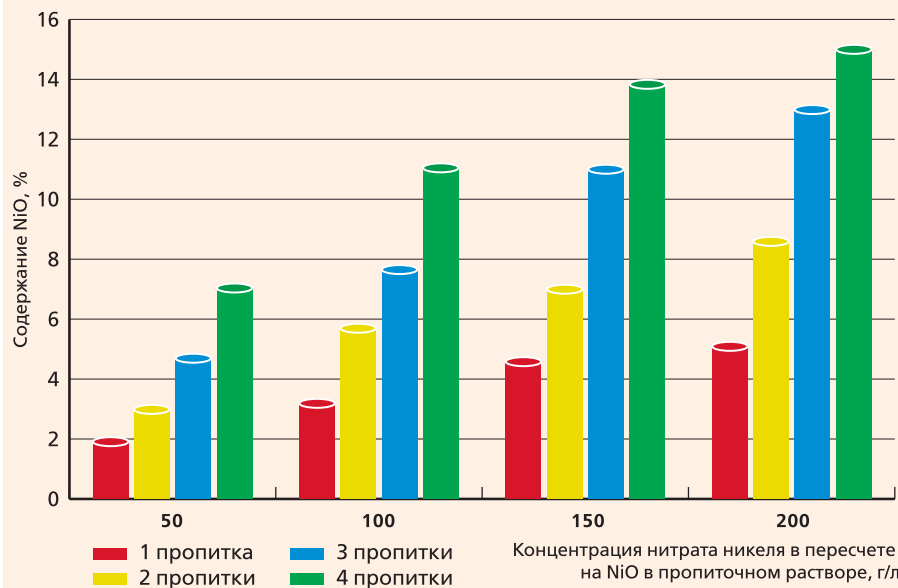
разцом. Эти данные полностью согласуются с результатами испытания активности катализаторов, которая повышается с уменьшением соотношения NiO/диспергатор.

Однако получение катализаторов с низким соотношением NiO/диспергатор связано с затруднением пропитки из-за повышенного содержания алюминия, и начиная с соотношения 3,2 для достижения необходимой концентрации NiO в катализаторе приходилось проводить четыре пропитки вместо трех. Тем не менее считаем оптимальным соотношением NiO/диспергатор в пропиточном растворе 3,2-2,8, поскольку, как будет показано ниже, в предложенных условиях производства катализатора число пропиток может быть сокращено до трех.

Для определения оптимальной концентрации пропиточного раствора были приготовлены пропиточные растворы с различным содержанием нитрата никеля (соотно-



Рис. 2. Зависимость содержания NiO в катализаторе от концентрации пропиточного раствора и количества пропиток



ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА В УКРУПНЕННОМ МАСШТАБЕ БЫЛА СОЗДАНА ОПЫТНАЯ УСТАНОВКА ПРОПИТКИ-ПРОКАЛИВАНИЯ, В КОТОРОЙ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНО ПРОХОДЯТ ПРОЦЕССЫ ПРОПИТКИ, СУШКИ И ПРОКАЛИВАНИЯ КАТАЛИЗАТОРА

шение $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ — 3,2). Проводили четырехкратную пропитку при температуре 60°C в течение 1 часа с промежуточным прокаливанием. Результаты химического анализа образцов катализаторов после 1-4-кратной пропитки представлены на диаграмме (рис. 2). Наибольшее содержание активных компонентов достигается в катализаторах, полученных пропиткой в растворе с концентрацией NiO 200 г/л. Дальнейшее увеличение концентрации NiO затруднительно вследствие ограниченной растворимости нитратов в воде, поскольку в этом случае возможна кристаллизация солей и выпадение осадка, что в производственных условиях приводит к изменению концентрации раствора, забивке трубопроводов и пр. В соответствии с этим для получения катализаторов конверсии метана наиболее предпочтительно использовать раствор с содержанием NiO 200 г/л.

Для проведения экспериментальных работ в укрупненном масштабе была создана опытная установка пропитки-прокаливания, имеющая реактор объемом 35 л, в котором последовательно проходят процессы пропитки, сушки и прокаливания ка-

тализатора. Сушка и прокаливание катализатора осуществляются в конвективном режиме. В качестве теплоносителя используется воздух, нагретый в электроподогревателе. Расход теплоносителя составляет $70 \text{ м}^3/\text{час}$. Носитель загружался в реактор, и реактор заполнялся раствором, после выдержки раствор сливали и в реактор сверху вниз подавали нагретый воздух для продувки, сушки и прокаливания катализатора, затем цикл пропитки-прокаливания повторяли. Проводили 3-4 пропитки.

Скорость процесса пропитки контролировалась по изменению объема раствора и проверялась по массе раствора нитратов никеля и алюминия, внесенного в гранулы носителя, путем взвешивания отобранных проб. Было установлено, что эти величины хорошо коррелируют между



собой. Кинетика пропитки носителя в опытной установке представлена на рис. 3. На графике скорости пропитки можно условно выделить три участка, соответствующих трем этапам пропитки, которые отличаются скоростью поглощения раствора носителем. Первый этап пропитки (от 30 до 60 с) характеризуется очень высокой скоростью. В этот период в носитель впитывается более 75% пропиточного раствора. Высокая скорость обусловлена действием капиллярных сил, способствующих проникновению раствора в поры и вытеснению из них воздуха. На этом этапе происходит интенсивное выделение пузырьков воздуха на поверхности пропиточного раствора.

На втором этапе (от 1 до 120 мин) скорость пропитки резко снижается. Воздух, зажатый в тупиковых, а также сквозных порах оказывает значительное противодействие проникновению раствора в глубь гранулы носителя. В качестве сквозных пор можно также рассматривать отверстия в гранулах катализатора, в которых, несмотря на их значительный размер (более 3 мм), при определенной укладке (осевые линии отверстий находятся в положении близком к горизонтальному) создается область, в которой воздух сжимается за счет подпора раствором с обеих сторон. В этот период пропитка носителя завершается более чем на 90%.

Третий этап пропитки (более 120 мин) характеризуется очень медленной скоростью и связан с проникновением раствора в очень мелкие поры в глубине гранулы и диффузией воздуха, растворенного в пропиточном растворе внутри пор. Полностью процесс пропитки не завершается даже при выдержке гранул носителя в растворе в течение 10 часов. В таком случае оптимальное время пропитки необходимо выбирать из соображений технологической целесообразности. В рассмотренных условиях оптимальным временем пропитки может быть рекомендовано время 40-60 мин.

Основными приемами оптимизации процесса пропитки в рассмотренном случае являются:

1. Освобождение пор носителя перед пропиткой от воздуха.
2. Повышение температуры процесса.
3. Снижение вязкости пропиточного раствора.

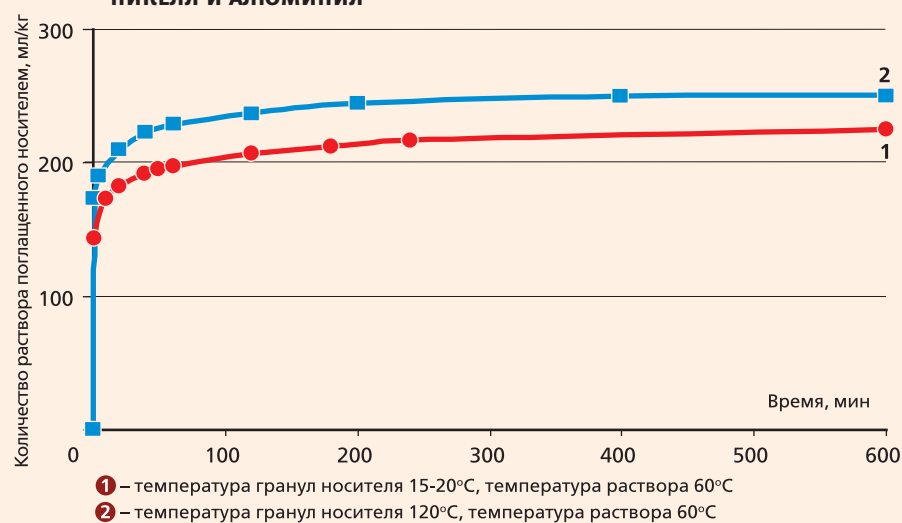
Традиционный метод вакуумирования имеет основной недостаток, связанный с применением дорого-

стоящего и требующего особого внимания вакуумного оборудования (вакуум-насосов, аппаратов пропитки, работающих под вакуумом и пр.). Проведенные нами сравнительные эксперименты на опытной установке показали, что аналогичного результата позволяет добиться метод, заключающийся в предварительном нагреве носителя до температуры выше температуры конденсации паров пропиточного раствора и пропитке этого носителя раствором с температурой ниже температуры кипения. В результате, за счет удаления значительной части воздуха при нагреве носителя и конденсации паров пропиточного раствора в порах носителя образуется значительный вакуум. Это позволяет увеличить впитывание раствора в поры приблизительно на 10%. Результат хорошо иллюстрируется кривой скорости пропитки на рис. 3 (кривая 2). Дополнительным положительным эффектом предварительного нагрева носителя является отсутствие охлаждения пропиточного раствора, а следовательно, увеличения его вязкости при контакте с холодным носителем. Для реализации данного метода пропитки не требуется сложное аппаратное оформление, поскольку вакуум в аппарате отсутствует. На основании проведенных экспериментов в качестве оптимальных были выбраны следующие параметры процесса: температура предварительного нагрева носителя 120°C, температура пропиточного раствора 60°C (более высокая температура пропиточного раствора вызывает его повышенное испарение).

В ходе опытных работ было установлено, что разность между объемами раствора, закачанного в реактор пропитки-прокалывания и слитого из него после окончания пропитки носителя, неизменно значительно превышает его расчетное количество (на основании данных о водопоглощении носителя). Превышение составляет до 90% от расчетного. Данный факт связан тем, что имеет место зависание раствора в местах контактов между соседними гранулами носителя, между гранулами и стенкой реактора, в отверстиях носителей и пр. Большая часть зависшего раствора в ходе последующей термообработки превращается в пыль, состоящую из оксида никеля и алюминия, которая либо уносится с потоком теплоносителя либо остается в аппарате в виде шлама, что приводит к значительному перерас-



Рис. 3. СКОРОСТЬ ПРОПИТКИ ГРАНУЛ НОСИТЕЛЯ РАСТВОРОМ НИТРАТОВ НИКЕЛЯ И АЛЮМИНИЯ



ходу дорогостоящих активных компонентов. В связи с этим необходимо наиболее полное удаление зависающего раствора. Использование для этой цели продувки воздухом комнатной температуры практически не имело эффекта, в отличие от продувки теплым воздухом с температурой 50-55°C. Такая продувка не приводит к повышению вязкости раствора и замедляет его кристаллизацию на поверхности гранул, способствует механическому уносу капель пропиточного раствора и их возвращению в производство. Уве-

личение времени продувки более одного часа не приводит к повышению уноса избыточного пропиточного раствора.

Для улучшения процесса удаления пропиточного раствора перспективным представляется также использование сравнительно небольших добавок поверхностно-активных веществ (0,1-0,3%) в его состав, позволяющих снизить поверхностное натяжение. Был исследован целый ряд поверхностно-активных веществ, не содержащих серы (полиакриламид, поливиниловый спирт, этиленгликоль, диэтиламин и др.). Применение в качестве поверхностно-активного вещества добавки этиленгликоля (0,3%) позволило снизить количество зависающего раствора почти в два раза. Добавка поверхностно-активного вещества не ухудшает работоспособности катализатора.

ПРИМЕНЕНИЕ В КАЧЕСТВЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА ДОБАВКИ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ (0,3%) ПОЗВОЛИЛО СНИЗИТЬ КОЛИЧЕСТВО ЗАВИСАЮЩЕГО РАСТВОРА ПОЧТИ В ДВА РАЗА

Рис. 4. ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЕ КРИВЫЕ РАЗЛОЖЕНИЯ НИТРАТОВ

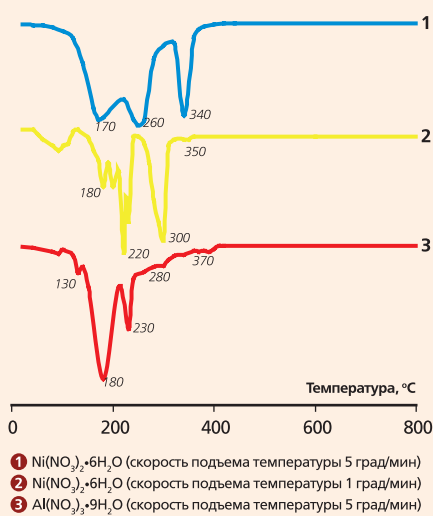


Рис. 5. ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЕ КРИВЫЕ ТЕРМООБРАБОТКИ ГРАНУЛ НОСИТЕЛЯ, ПРОПИТАННЫХ В РАСТВОРЕ НИТРАТОВ НИКЕЛЯ И АЛЮМИНИЯ



Для определения условий термообработки пропитанного носителя был использован метод комплексного термического анализа, который проводили в воздушной среде на приборе совместного термического анализа STA-409 фирмы NETZSCH и дериватографе фирмы «МОН» марки ОД-102. Процесс термолиза исходных гидратов нитратов сопровождается наличием целого ряда эффектов различной интенсивности на дифференциальных термогравиметрических (ДТГ) кривых, которые соответствуют удалению кристаллогидратной воды и ступенчатому разложению соли (рис. 4). Процесс разложения можно представить как процесс пе-

рехода оксинитратов низшей основности в оксинитраты более высокой основности, а затем в гидроокиси [3]. При дальнейшем нагревании гидроокиси теряют воду с образованием оксидов. Так окончательное разложение нитрата алюминия и образование Al_2O_3 происходит при температуре 370 °C (рис. 4, кривая 3). Образование оксида никеля протекает в температурном интервале 300–340 °C (рис. 4, кривые 1, 2). Как видно из представленных на рисунке данных, процесс разложения в значительной мере зависит от скорости подъема температуры. Так, увеличение скорости нагрева с 1 до 5 град/мин приводит к изменению общей картины разложения соли. С увеличением скорости все максимумы на кривых ДТГ смещаются в более высокотемпературную область. Если при скорости 1 град/мин образование оксида никеля происходит при температуре 299 °C (при температуре 344 °C наблюдается лишь небольшой эффект), то при скорости 5 град/мин образованию оксида никеля соответствует эффект с максимумом 340 °C. Необходимо отметить, что скорость разложения нитрата никеля очень высока, в результате чего в одном из экспериментов наблюдался его унос из тигля.

Аналогичная зависимость наблюдается и при термообработке гранул носителя, пропитанных в растворе нитратов никеля и алюминия (рис. 5). Скорость разложения по сравнению с чистыми солями снижается, что связано с взаимодействием солей с поверхностью носителя. Такая жесткая зависимость процесса разложения нитратных солей от скорости нагрева требует повышенного внимания к проведению сушки и прокаливания катализатора в промышленных условиях. В противном случае возможно получение некачественного катализатора, имеющего неоднородную окраску, большое количество пыли оксида никеля на поверхности, низкое содержание активного компонента и пр. В связи с этим особый интерес представляла отработка оптимальных режимов

термообработки с использованием опытной установки пропитки-прокаливания в условиях, приближенных к промышленным.

Термообработку пропитанного носителя в условиях опытной установки проводили следующим образом. После слива пропиточного раствора и удаления его избытка при помощи теплой продувки начинали медленно (не выше 1 град/мин) поднимать температуру в слое катализатора.

Полученные в результате комплексного анализа процесса данные дали возможность предложить следующий механизм процесса термообработки катализатора. На первом этапе (до 100–110 °C) происходит сушка пропитанного носителя, которая осуществляется в конвективном режиме при непрерывном подводе тепла с потоком теплоносителя, и сопровождается передачей тепла материалу гранул, разогревом раствора в порах и на поверхности гранул, выпариванием влаги из раствора за счет разности парциальных давлений водяного пара, уносом выделяемой влаги с потоком теплоносителя.

В начале сушки происходит разогрев поверхностного слоя гранулы и содержащегося в этом слое раствора. Начинается повышение температуры внутренних слоев гранулы катализатора за счет теплопередачи через жидкую фазу. По мере удаления влаги с поверхности гранулы происходит движение влаги к наружным слоям путем диффузии за счет разности концентрации влаги внутри гранулы и на ее поверхности. При разогреве раствора в наружных слоях до температуры начала интенсивного испарения несвязанной влаги температура внутренних слоев остается более низкой. Возникает явление термодиффузии, когда движение влаги внутри гранулы происходит за счет разности температур на поверхности и внутри гранулы в направлении уменьшения температуры. Таким образом, имеют место два противоположно направленных процесса.

При этом устанавливается динамическое равновесие между теплом, передаваемым гранулам от потока теплоносителя, и возвратом тепла с молекулами воды. Передача тепла зависит от температуры теплоносителя, интенсивности потока, коэффициента теплопередачи, определяемого составом раствора. Испарение влаги зависит от влаж-

НЕОБХОДИМО ОТМЕТИТЬ, ЧТО СКОРОСТЬ РАЗЛОЖЕНИЯ НИТРАТА НИКЕЛЯ ОЧЕНЬ ВЫСОКА, В РЕЗУЛЬТАТЕ ЧЕГО В ОДНОМ ИЗ ЭКСПЕРИМЕНТОВ НАБЛЮДАЛСЯ ЕГО УНОС ИЗ ТИГЛЯ

ности потока, площади поверхности испарения, плотности раствора и коэффициента поверхностного натяжения раствора.

Эти процессы продолжают до тех пор, пока интенсивность испарения воды из пропиточного раствора компенсирует подвод тепла к гранулам за счет теплопередачи. При уменьшении свободной влаги в растворе уменьшается отрыв молекул от раствора на поверхности гранул. Начинается этап кристаллизации с образованием расплава кристаллов гидратов нитратов.

Начало кристаллизации происходит медленнее у гранул, которые имеют в отверстиях и местах контакта с другими гранулами оставшийся раствор. Теплоемкость этого раствора высокая, а поверхность контакта небольшая. Разогрев раствора, в отличие от пленочного раствора на поверхности и внутри гранул, происходит равномерно. Влага испаряется незначительно. Вязкость раствора снижается, текучесть увеличивается. Раствор начинает вытекать из мест задержания и, попадая на разогретые участки поверхности гранул, впитывается в освобождающиеся поры, увеличивая содержание активного компонента внутри катализатора. Так было замечено, что концентрация никеля в пересчете на NiO в прокаленных гранулах в некоторых экспериментах превышает рассчитанную теоретически из концентрации пропиточного раствора и водопоглощения носителя более чем на 35%.

Если скорость подвода тепла к гранулам не превышает скорости испарения влаги для данных условий, то сушка протекает в равномерном режиме и заканчивается образованием кристаллов солей гидратов нитратов никеля и алюминия. Такой процесс сушки является предпочтительным, т.к. практически весь пропиточный раствор впитывается в поры носителя и кристаллизуется внутри гранул. Недостатком процесса является его длительность. Температура воздуха должна быть немногим более 100°C, а скорость газового потока высокой, чтобы прогрев гранул и испарение влаги были достаточно интенсивными, а влажность потока низкой.

Если скорость подвода тепла превышает расход его на парообразование, то процессы протекают в другом режиме. Температура гранул и раствора в порах быстро повышается, объем раствора и остаточного



воздуха (в глубинных порах) увеличивается. Происходит вытеснение капель раствора на поверхность гранулы. Остаточная свободная влага мгновенно испаряется. Раствор охлаждается и кристаллизуется на поверхности гранул, закрывая поры. Испарение прекращается. Тепловая энергия не возвращается потоку, а идет на разогрев внутренних слоев гранул.

Повышение температуры внутри гранул приводит к возникновению режима «пузырькового кипения» раствора внутри гранулы. Создается избыточное давление. Поры открываются, и раствор выдавливается на поверхность. Часть раствора, подхваченная парами, переходит в поток теплоносителя. На поверхно-

сти образуются новые кристаллы гидратов нитратов. Процесс разогрева, внутреннего кипения и выдавливания раствора из пор повторяется до полного вывода свободной влаги из раствора. Этим явлением объясняется повышенная концентрация никеля в наружных слоях просушенных и прокаленных гранул, при том что после пропитки его распределение носит достаточно равномерный характер.

Раствор, оставшийся после пропитки в каналах и местах соприкосновения гранул, не может впитываться внутрь гранул, т.к. их поры закупорены, а давление внутри гранул выше, чем снаружи. При увеличении текучести часть раствора подхватывается потоком газа и уно-



сится, а другая часть быстро кристаллизуется на перегретой поверхности гранул, что впоследствии приводит к образованию катализаторной пыли.

При еще большей скорости разогрева, когда тепло передаваемое потоком значительно превышает интенсивность испарения, происходит стремительный разогрев пропитанных гранул и закипание раствора в его порах. Капли раствора выбрасываются из гранул, подхватываются потоком и уносятся из аппарата. Охлаждение гранул не происходит, и процесс ведется с большими потерями раствора и содержащихся в нем компонентов.

При повышении температуры теплоносителя выше 110-120°C происходит разложение гидроксинитратов Ni и Al с образованием оксинитратов низшей основности, которые при дальнейшем нагревании переходят в оксинитраты более высокой основности, а затем в гидроокиси [3] и далее теряют воду с образованием оксидов.

Молекулы оксинитрата Ni, образующиеся в период прокаливания, неоднородны по составу, содержат различное количество атомов никеля, гидроксидных и нитратных групп.

В КАЧЕСТВЕ ОПТИМАЛЬНОЙ МОЖНО РЕКОМЕНДОВАТЬ ТЕМПЕРАТУРУ ТЕРМООБРАБОТКИ КАТАЛИЗАТОРА 500°C, ПРИ КОТОРОЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ГРАНУЛ ОБРАЗУЕТСЯ ОКСИДНОЕ ПОЛИМЕРНОЕ ПОКРЫТИЕ, УСТОЙЧИВОЕ К ИСТИРАНИЮ

Общая эффективность процесса зависит от последовательности прохождения всех стадий превращения. Если в процессе сушки происходит нерегулируемый скачок параметров или параметры процесса изменяются слишком быстро, то возможен пропуск одного или нескольких фазовых переходов, что приведет к выбросу раствора из пор гранул, закупориванию поверхностных пор, пятнистому цвету внешней поверхности гранул. Отличие превращений при конвективной термообработке после второй и последующих пропиток заключается в том, что при разложении гидрооксинитратов алюминия и Ni образующаяся азотная кислота взаимодействует с молекулами оксида никеля, полученными при предшествующей прокатке, что приводит к частичному переходу никеля в форму оксинитрата.

Процесс образования оксида никеля при температуре 360°C в основном завершается. Гранулы катализатора имеют черную окраску. При дальнейшем повышении температуры до 500-550°C цвет гранул плавно изменяется и становится светло-серым, что связано с нестехиометричностью образующегося кристаллического соединения NiO_x при низких температурах [4]. Предположительно, механизм образования подобных фаз сводится к диффузии атомов никеля из объема к поверхности и связыванию их кислородом в неупорядоченные фазы NiO_x ($x > 1,0$). С изменением температуры плавно изменяются все физические и химические свойства оксида никеля: цвет, плотность, структура кристаллической решетки, электропроводность и его химический состав. Комплекс данных, полученных методами химического, дифференциально-термического и рентгенографического анализа на модельном образце, позволил определить состав оксида никеля, образующегося при различных температурах. Так, при температуре 360°C образуется оксид никеля, характеризующийся формулой $NiO_{1,2}$, а при 550°C — $NiO_{1,1}$. При этом параметр кристаллической решетки α оксида никеля, образующегося при 360°C, составляет 4,180 Å, а при 550°C α — 4,177 Å, который близок табличному значению для чистого NiO (α — 4,176 Å).

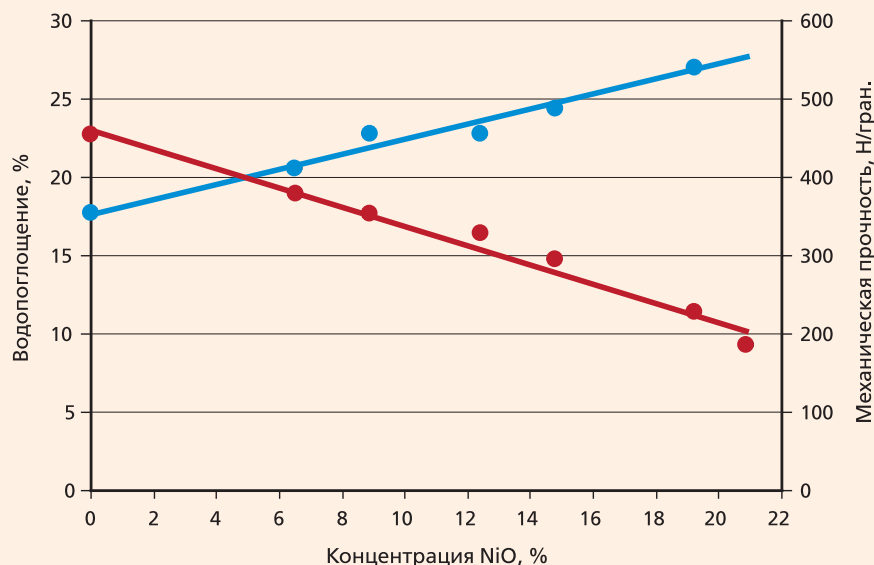
Установлено, что низкотемпературный оксид никеля имеет гораздо менее прочное сцепление с поверхностью носителя, чем высокотемпературный. Плохое сцепление вызывает пыление катализатора при загрузке и может вызывать повышенный унос активного компонента при эксплуатации в трубчатой печи. В связи с этим в качестве оптимальной можно рекомендовать температуру термообработки катализатора 500°C, при которой на поверхности гранул образуется оксидное полимерное покрытие, устойчивое к истиранию.

На основании проведенных исследований считаем возможным рекомендовать в качестве оптимального следующий режим термообработки пропитанного носителя катализатора. После слива пропиточного раствора и тепловой продувки температуру теплоносителя на входе в слой поднимают до температуры 100-105°C со скоростью не более 1 град/мин, скорость потока теплоносителя, рассчитанная на полное се-

чение аппарата не менее 2000 м/ч и не более 7000 м/ч во избежание уноса активных компонентов с поверхности гранул. При данной температуре катализатор выдерживается в течение 5–6 часов, при этом температура теплоносителя на выходе из аппарата должна достигнуть не менее чем 95°C. Далее поднимают температуру теплоносителя на входе в аппарат со скоростью не более 1 град/мин до 140°C. Проводят выдержку при данной температуре в течение 1 часа, далее температуру поднимают до 220°C со скоростью 1 град/мин и также выдерживают в течение 2 часов. После выдержки температуру поднимают до 360°C со скоростью 1 град/мин. Выдерживают при данной температуре не менее 3 часов, а затем продолжают подъем со скоростью 5 град/мин до температуры 500°C и выдерживают не менее 3 часов. Для поддержания требуемого режима разработана схема автоматического контроля и регулирования технологических параметров с применением современных приборов, которая была реализована на опытной установке, где показала высокую точность управления и надежность. Оптимизация процесса пропитки позволила сократить расход дорогостоящих нитратов никеля и алюминия более чем на 8% и получить катализатор с содержанием NiO не менее 11% за три пропитки при соотношении NiO/Al₂O₃ — 2,8–3,2.

С увеличением числа пропиток возрастает концентрация оксида никеля в катализаторе и его механическая прочность и уменьшается водопоглощение материала (рис. 6). Концентрация оксида никеля после шести пропиток достигает 20,9%. Изменение механической прочности носит практически линейный характер. Если прочность исходного носителя составляет 355 Н/гран., то после шести пропиток она возрастает до 560 Н/гран. Рост прочности с увеличением числа пропиток можно объяснить с точки зрения физико-химической теории дисперсных пористых тел П.А. Ребиндера [5], согласно которой для создания механически прочной структуры необходимо наличие жесткого каркаса (кристаллической фазы) и дисперсной фазы, противостоящей упругим деформациям. Роль такого каркаса выполняет носитель, а дисперсной фазы — оксиды никеля и алюминия, находящиеся в его порах. В соответствии с

Рис. 6. Зависимость водопоглощения и механической прочности катализатора от содержания оксида никеля



этим можно заключить, что чем больше активного компонента будет введено в носитель, тем большей величины достигнет механическая прочность катализатора.

Основная масса никеля вводится за первую пропитку. Объяснить это явление только изменением водопоглощения нельзя, т.к. оно меняется не столь значительно (после первой пропитки водопоглощение изменилось с 22,7% до 19,0%). По-видимому, после первой пропитки в катализаторе формируется новая поровая структура. За счет отложения оксидов алюминия и никеля появляются мелкие труднодоступные для пропиточного раствора поры.

В ходе экспериментов с носителями, имеющими различные характеристики, была установлена прямая зависимость между концентрацией никеля в прокаленном катализаторе и удельной геометрической поверхностью слоя последнего. Количество оксида никеля, вносимого за одну пропитку в описанных условиях (C_{NiO} , г/кг_{носителя}) приближенно может быть определено по эмпирической формуле

$$C_{NiO} = K \cdot \rho \cdot C_{p-ра} \cdot W \cdot a,$$

где ρ — плотность пропиточного раствора, г/см³;

$C_{p-ра}$ — концентрация пропиточного раствора в пересчете на NiO, г/см³;

W — водопоглощение пропитываемого материала (носителя или катализатора после одной или двух пропиток), масс. доли;

a — геометрическая поверхность слоя носителя, м²/м³;

K — коэффициент пропорцио-

нальности (для первой пропитки принимается порядка 2,1, для второй — 1,6, для третьей — 0,8).

Таким образом, проведенные работы позволили изучить механизм процесса получения нового катализатора паровой конверсии метана методом пропитки и разработать оптимальную рецептуру и технологию его производства. Все это позволяет производить высокоактивный и термостабильный катализатор с низким газодинамическим сопротивлением, применение которого дает возможность повысить технико-экономические показатели работы трубчатых печей крупнотоннажных агрегатов по производству водорода, аммиака и метанола.

Авторы статьи выражают глубокую признательность к.т.н. Я.И. Дьяконову за внимательное прочтение материала и ценные замечания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Технология катализаторов / Под ред. проф. И.П. Мухленова. — 2-е изд., перераб. — Л.: Химия, 1979. — 328 с.
2. Производство технологического газа для синтеза аммиака и метанола из углеводородных газов / Под ред. А.Г. Лейбуш. — М.: Химия, 1971. — 288 с.
3. Матусевич И.С. О механизме диссоциации азотнокислых солей // ЖПХ, 1969. — Т. 42. — № 7. — С. 1657–1659.
4. Химическая энциклопедия / Под ред. Кнунянц И.Л. — М.: Большая российская энциклопедия, 1992. — 641 с.
5. Ребиндер П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика: Избранные труды. — М.: Наука, 1979. — 384 с.