

Литература

1. Баскаков А.П., Манцев В.В., Распопов И.В. Котлы и топки с кипящим слоем. М.: ЭАИ, 1995.
2. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1986.
3. Пармон В.Н., Исмагилов З.Р., Кириллов В. А., Симонов А.Д. // Катализ в промышленности. 2002. № 3. С. 20.
4. Simonov A.D., Yazykov N.A., Vedyakin P.I., Lavrov G.A., Parmon V.N. // Catal. Today. 2000. № 60. P. 139.
5. Симонов А.Д., Языков Н.А., Ведякин П.И., Лавров Г.А., Пармон В.Н. // Химия в интересах устойчивого развития. 2001. Т. 9. № 1. С. 97.
6. Симонов А.Д., Языков Н.А. // Хим. пром-сть. 1996. № 3. С. 47.
7. Simonov A.D., Mishenko T.I., Yazykov N.A., Parmon V.N. // Chem. for Sustainable Devel. 2003. № 11. P. 277.
8. Симонов А.Д., Чуб О.В., Языков Н.А. // Химия в интересах устойчивого развития. 2010. Т. 18. С. 749.
9. Симонов А.Д. // Химия в интересах устойчивого развития. 1998. Т. 6. С. 277.
10. Федоров Л.А., Мясоедов Б.Ф. // Успехи химии. 1990. Т. 59. № 11. С. 1818.
11. Прокофьев А.К. // Успехи химии. 1990. Т. 59. № 11. С. 1799.
12. Симонов А.Д., Языков Н.А., Трачук А.В., Яковлев В.А. // Альтернативная энергетика и экология. 2010. №. 6. С. 86.
13. Пат. 2057988 (РФ). Способ сжигания топлива. А.Д. Симонов, Н.А. Языков. Патент России № 2057988, БИ № 10, 1996.
14. Павлов П.П. Экологический анализ локальных систем теплоснабжения. Автореф. канд. дис., Институт систем энергетики им. Л.А.Мелентьева СО РАН, Иркутск, 1999.
15. Пат. 2232942 (РФ). Каталитический теплогенератор и способ регулирования его мощности. Симонов А.Д., Языков Н.А., Ведякин П.И., Афлятунов А.С., Смолин С.В., Пармон В.Н. Пат. РФ № 2232942, БИ № 20, 2004 г.
16. Роддатис К.Ф., Полтарецкий А.Н. Справочник по котельным установкам малой производительности. М.: ЭНЕРГОАТОМИЗДАТ, 1989.

УДК 66.097.3: 661.961.6

НОВАЯ БАЗОВАЯ ФОРМА КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ РЕАКТОРОВ КОНВЕРСИИ УГЛЕВОДОРОДОВ

© 2012 г. В.Л. Гартман¹,
А.В. Обысов¹, А.В. Дульнев¹,
С.В. Афанасьев²

¹ ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР», Новомосковск

² Тольяттинский государственный университет, Тольятти

За последние полвека произошла заметная эволюция формы гранул катализаторов конверсии углеводородов. Представляет интерес проследить, какие характеристики зернистого слоя катализаторов

менялись на основных этапах этой эволюции и попытаться прогнозировать ее дальнейший ход. Хотя разнообразие типовых форм насчитывает не менее десятка, в данной работе мы ограничились четырьмя из них (цилиндры, кольца, цилиндры и сферы с каналами), выпускаемыми в настоящее время отечественной промышленностью, но появившимися на разных этапах этой эволюции.

Многолетняя эксплуатация больших агрегатов производства аммиака фирм «ТЕС» и «Kellogg» и подобных им в СССР, а потом в бывшем СССР показала, что оборудование в основном было спроек-

Гартман В.Л. – канд. техн. наук, технолог катализаторного производства ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР». E-mail: vhart@yandex.com

Обысов А.В. – гл. специалист по новым технологиям той же организации. Тел.: (48762) 7-17-09. E-mail: avdulnev@yandex.ru

Дульнев А.В. – канд. техн. наук, директор научной части той же организации. Тел.: (48762) 7-18-15. E-mail: avdulnev@yandex.ru

Афанасьев С.В. – д-р техн. наук, проф. Тольяттинского государственного университета. E-mail: svaf77@mail.ru

тировано с запасом по производительности. Применение новых катализаторов, разработанных, начиная с 1990-х гг. (т.е. после ввода этих агрегатов в работу), грамотная эксплуатация катализаторов тех же типов, выпускаемых в 1970—1980-е гг., а также повышение качества природного газа позволили поднять производительность каталитических аппаратов в некоторых случаях в 1,5 раза. Однако узким местом такого агрегата оказалась трубчатая печь.

Трубы внутренним диаметром 72 мм, загруженные катализаторами в виде цилиндрических колец (рис. 1), не справляются с нагрузкой выше номинальной ни по производительности катализатора (остаточному метану), ни по перепаду давления по печи. Поэтому для модернизации трубчатых печей используют трубы большего внутреннего диаметра — 85 или 89 мм. Это позволяет приблизительно в 1,5 раза поднять производительность, не увеличивая перепад давления, но теплопередача по сечению трубы ухудшается, что накладывает определенные ограничения на развитие такого подхода.

Существует и другой путь повышения производительности реактора конверсии углеводородов. Как показал М.И. Темкин с соавт. [1] на образцах цилиндрической и кубической форм, скорость паровой конверсии углеводородов, в основном, пропорциональна геометрической поверхности катализатора. Следовало проверить справедливость этого утверждения для более сложных форм катализаторов, таких как гранулы с каналами (рис. 1). Для этого несколько образцов никельалюминиевых (более 6 % NiO) катализаторов конверсии углеводородов как простых (цилиндры и кольца), так и современных оптимизированных форм (рис.1) испыта-

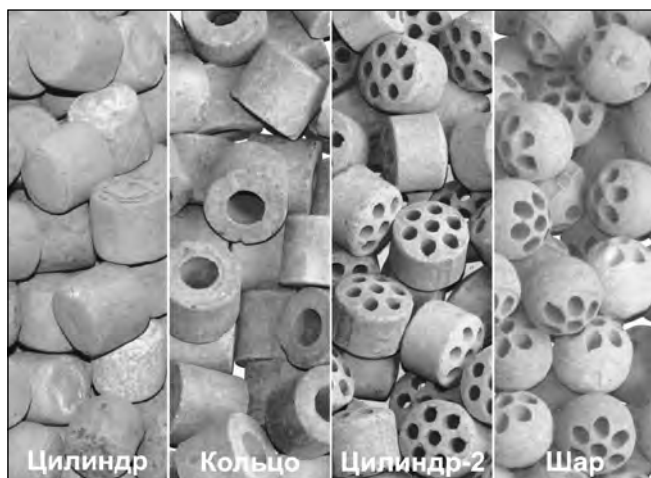


Рис. 1. Основные формы промышленных катализаторов конверсии углеводородов

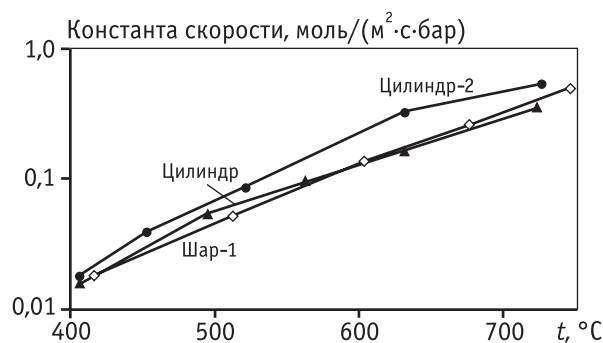


Рис. 2. Константы скорости паровой конверсии метана на единицу поверхности промышленных катализаторов конверсии углеводородов

ли на проточно-циркуляционной установке ПКМ-1 (изготовленной в Институте катализа СО РАН [2]) в реакции паровой конверсии метана. Испытания проводились на одной грануле катализатора при атмосферном давлении, соотношении пар/газ 2,0—2,2, расходе парогазовой смеси 11—12 л/ч. Данные обрабатывались по уравнению для скорости реакции $r = kp_{\text{CH}_4}$, где k — константа скорости, p_{CH_4} — парциальное давление метана. Результаты приведены на рис. 2.

Расхождения в значениях констант лежат, в основном, в пределах экспериментальной точности. Интересно, что графики для самой старой (Цилиндр) и самой современной (Шар) форм катализаторов практически совпадают.

Поскольку такой результат может указывать и на глубокое внешнEDIффузионное торможение, сравнивались значения наблюдаемых скоростей реакции и скоростей внешней диффузии по методике [3]. При температуре 725 °C для катализатора, обозначенного как Цилиндр-2, коэффициент массопередачи для внешнEDIффузионного потока составляет 42 моль/(м²·с·МПа), т.е. скорость внешней диффузии на порядок выше скорости реакции на единицу поверхности.

Таким образом, значения каталитической активности единицы поверхности у этих катализаторов действительно близки. Поэтому, чтобы повысить производительность реактора, рационально было увеличить геометрическую поверхность слоя. Это позволяет сохранить степень конверсии метана при пропорциональном увеличении нагрузки по природному газу. Однако без изменения других характеристик зернистого слоя это вызывает нежелательный рост перепада давления.

Согласно общепринятому подходу [4], перепад давления в зернистом слое приведем в виде извест-

ной формулы, в которой для удобства анализа сгруппированы сомножители:

$$\Delta P/L = f_e(a\varepsilon^{-3})(\rho w^2/2), \quad (1)$$

где $\Delta P/L$ — перепад давления на единицу длины слоя, Па/м; f_e — коэффициент сопротивления (или трения); a — геометрическая поверхность слоя, м²/м³; ε — порозность слоя, м³/м³; ρ — плотность газа, кг/м³; w — фиктивная линейная скорость газа (в расчете на полное сечение слоя), м/с.

Правая часть формулы (1) — это произведение трех сомножителей: $\rho w^2/2$ — скоростного напора (не связанного со свойствами гранул катализатора); $a\varepsilon^{-3}$ — комплекса, характеризующего свойства слоя гранул катализатора; f_e — коэффициента сопротивления, характеризующего газодинамические свойства гранул, но зависящего от внешних условий через число Re.

Принято считать, что f_e является универсальной функцией числа Re, причем для слоев разных типов гранул его значения различаются в пределах 30 % [4].

Чтобы проверить это утверждение для современных форм катализаторов конверсии углеводородов, измерены коэффициенты сопротивления для разных катализаторов на установке измерения аэродинамического сопротивления, схема которой показана на рис. 3. В установке имеются две трубы с внутренними диаметрами 95 и 76 мм (представленные данные получены в трубе диаметром 95 мм) и длиной 1635 мм. Среда — сухой воздух, условия нормальные.

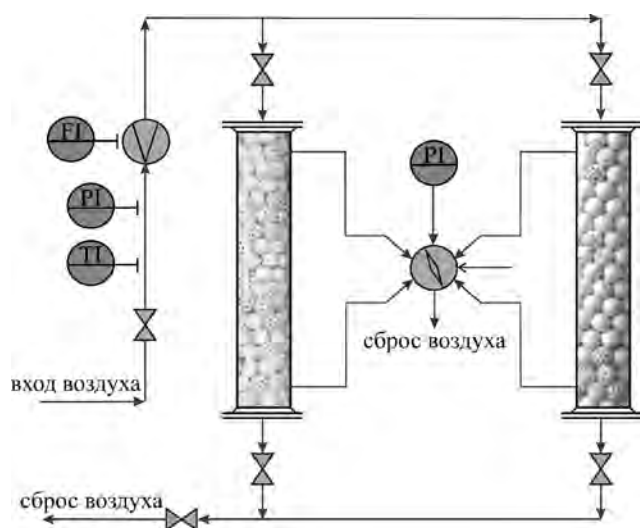


Рис. 3. Схема установки измерения аэродинамического сопротивления слоя катализатора

Удалось так подобрать расход воздуха, что и линейные скорости, и числа Re воздушного потока были того же порядка, что и в реальной трубчатой печи.

Известно из практики, что на результаты как газодинамических измерений, так и определения параметров слоя влияет способ уплотнения слоя гранул. В нашем случае он выполнялся так же, как это часто делается при загрузке трубчатой печи катализатором, — ударами кувалды по трубе до установления постоянной высоты слоя при постепенном добавлении небольших порций катализатора.

Катализаторы форм Цилиндр и Кольцо известны давно, и характеристики их слоев неоднократно приводились в публикациях (напр. [4]). Однако в случае гранул правильной формы одинакового размера определение порозности и поверхности слоя можно выполнить намного точнее, чем в экспериментах, использующих косвенные методы [4]. В наших исследованиях геометрическая поверхность и чистый объем одной гранулы рассчитывались точно из геометрических размеров, а их число в 1 м³ определялось по массе катализатора, загруженного в трубу, и средней массе одной гранулы, поэтому полученные значения могут отличаться от опубликованных в литературе.

Результаты измерений сглаживали, используя степенной закон:

$$f_e = A Re_e^{-n}, \quad Re_e = \frac{4w}{av}, \quad (2)$$

где v — кинематическая вязкость, м²/с.

Следует отметить, что использование степенного закона в данном случае связано исключительно с качеством сглаживания экспериментальных данных.

Характеристики отечественных катализаторов различной формы для конверсии углеводородов приведены в табл. 1, результаты измерения коэффициентов сопротивления слоев катализаторов — на рис. 4.

Катализаторы по форме можно разделить на две группы: с 7 каналами и остальные. Значения коэффициентов сопротивления при одинаковых числах Re различаются примерно в 1,5 раза.

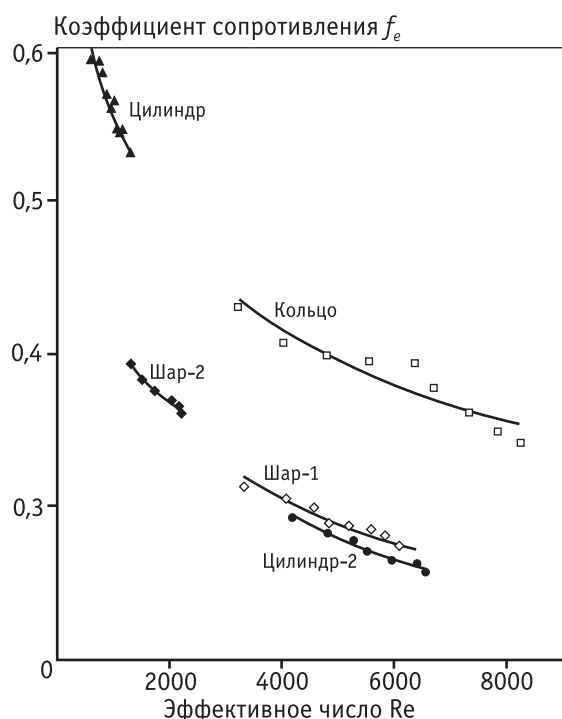
Значения этого коэффициента при одинаковых внешних условиях первичного риформинга (расход природного газа 40 тыс. нм³/ч, отношение пар/газ 3,5, давление 3,3 МПа изб., температура 700 °С, 512 труб диаметром 85 мм) приведены на верхнем графике рис. 5. Катализаторы различных форм рас-

Таблица 1

Основные характеристики катализаторов различных форм конверсии углеводородов

Форма катализатора	Диаметр, мм	Высота, мм	Каналы, число×диаметр, мм	Геометрическая поверхность слоя, a (м ² /м ³)	Порозность слоя, ε (м ³ /м ³)	Комплекс, $\Phi_{\text{слоя}} = a\varepsilon^{-3}$ (мм ⁻¹)
Цилиндр	15	15	–	180	0,35	4,2
Кольцо	14,5	12	1×6,5	350	0,48	3,2
Цилиндр-2	16	14	7×3	430	0,52	3,1
Шар-1	16	–	–	450	0,62	1,9
Шар-2	10	–	7×2	790	0,65	2,9

Примечание. Цилиндр – ГИАП-3-6Н, Кольцо – НИАП-18, Цилиндр-2 – НИАП-03-01 (стандартные промышленные катализаторы конверсии метана в России), Шар-1 и Шар-2 –сферические катализаторы с 7 каналами [5–7].

**Рис. 4.** Коэффициенты сопротивления слоев катализаторов различных форм для конверсии углеводородов

положены по оси абсцисс в порядке их появления на рынке. В каждом случае значения числа Re разные, так как различаются значения геометрической поверхности слоев катализаторов. При таком подходе различие между коэффициентами f_e снижается примерно до 30 %.

Для частиц нерегулярной формы, включая и искривленные цилиндрические экструдаты, этот коэффициент намного больше. Поэтому использование представления об универсальном характере зависимости f_e от числа Re и известных корреляций

типа формул Брауэра или Эргана [4] при прогнозе перепада давления по зернистому слою современных катализаторов конверсии углеводородов может привести к серьезным ошибкам.

Из вида верхней кривой на рис. 5 следует, что коэффициент f_e существенно снизился при переходе к многоканальным гранулам. Поэтому единственным резервом в снижении перепада при сохранении поверхности гранул (т.е. производительности аппарата с катализатором) остается увеличение порозности слоя. На этом пути гранулы катализатора конверсии природного газа эволюционировали от простых цилиндров через кольца Рашига до многоканальных цилиндров с округлыми торцами и даже канавками.

Поскольку увеличение внутренней порозности гранул (например, за счет диаметра каналов) ограничено уменьшением при этом механической прочности, потенциал форм, базирующихся на ци-

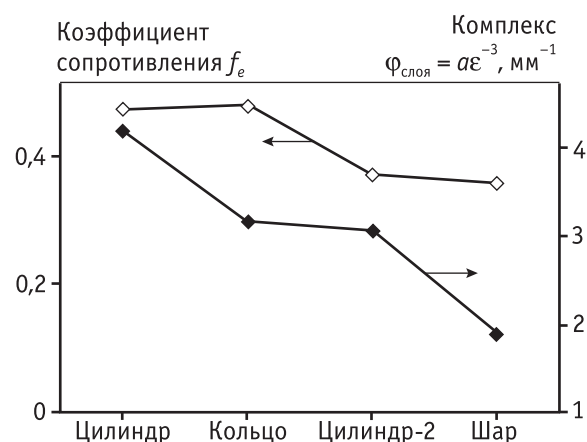
**Рис. 5.** Сравнение показателей для слоев катализаторов различных форм для конверсии углеводородов

Таблица 2

Показатели работы катализаторов в трубчатой печи

Марка катализатора	Время пробега	Расход природного газа, $\text{нм}^3/\text{ч}$	Давление на входе, МПа (изб.)	Перепад давления ΔP , МПа	Соотношение пар/газ	Выход метана $[\text{CH}_4]_{\text{вых}}$, об. %
НИАП-03-01	Начало	40	2,8	0,26	3,7	10,4
НИАП-03-01Ш	Начало	40	3,0	0,14	3,6	9,5
	0,5 года	36	3,0	0,12	3,7	9,0
	1,5 года	36	3,0	0,15	3,7	10,8

линдре, оказался исчерпан в самом начале нового тысячелетия. Единственным выходом становится переход к другой базовой форме с большей внешней порозностью.

Следует заметить, что приверженность цилиндрической форме обязана, в основном, тому, что заготовки гранул носителя получают экструзией или таблетированием. Это не позволило до сих пор получить цилиндр с сильно выпуклыми торцами, т.е. Цилиндр-2.

Оказалось, что пористые цилиндры с такими торцами и даже канавками, и, более того, шары можно изготовить по керамической технологии шликерного литья под давлением.

Из вида нижней кривой на рис. 5 следует, что при эволюции формы катализаторов значение комплекса $a\epsilon^{-3}$, характеризующего свойства зернистого слоя, заметно изменяется дважды: при переходе к кольцам Рашига и переходе к 7-канальному шару от 7-канального цилиндра. Это сравнение корректно, поскольку размеры гранул сравниваемых катализаторов близки.

Разница в значениях этих величин для Шара-1 и Шара-2 (см. табл. 1), очевидно, обусловлена различием размеров их гранул.

Трубчатая печь Foster Wheeler (внутренний диаметр труб 89 мм) агрегата аммиака по схеме Келлога (ОАО «Тольяттиазот») в 2009 г. была загружена никельалюминиевым сферическим катализатором НИАП-03-01Ш (Шар-1). Данные табл. 2 позволяют сравнить показатели работы нового катализатора в начале и в процессе его эксплуатации с показателями работы его предшественника, НИАП-03-01 (Цилиндр-2), в той же печи в начале пробега более 10 лет назад.

Очевидно, что катализатор, имеющий форму ша-

ра с каналами, обеспечивает не только регламентное остаточное содержание метана, но и существенно стабилизирует снижение перепада давления по печи. Трубчатая печь, загруженная таким катализатором, имеет определенный запас нагрузки по природному газу.

Заключение

Переход от форм на основе цилиндра к формам на основе сферы для катализаторов конверсии углеводородов позволяет снизить перепад давления по трубчатой печи риформинга или создать резерв для повышения производительности печи без ее реконструкции и превышения регламентного перепада.

Литература

1. Бодров И.М., Апелъбаум Л.О., Темкин М.И. // Кинетика и катализ. 1967. № 8. С. 821.
2. Бобров Н.Н. Экспериментальное оборудование для исследований каталитических свойств. Изд-во НГУ, 1989. 53 с.
3. Levenspiel O. // Chem. React. Eng, 3rd ed., John Wiley & Sons, Inc., 1999. 668 p.
4. Аэров М.Е., Тодес О.М., Наринский Д.А. Аппараты со стационарным зернистым слоем. Л.: Химия, 1979. 176 с.
5. Гартман В.Л., Обысов А.В., Дульнев А.В. // Современные технологии производства метанола. Вопросы модернизации и реконструкции. Сб. трудов МНИК «Инфохим». М., 2007. С. 100.
6. Гартман В.Л., Обысов А.В., Дульнев А.В. // Катализ в промышленности. 2007. № 5. С. 37.
7. Дульнев А.В., Обысов А.В. // Катализ в промышленности. 2011. № 4. С. 71.