

УДК 661.53

## КАТАЛИЗАТОРЫ SÜD-CHEMIE ДЛЯ СИНТЕЗА АММИАКА AmoMax. ПРОДОЛЖАЮЩЕЕСЯ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ

© 2012 г. **S. Gebert, Y. Cai,  
B. Kniep**

SÜD-CHEMIE a Clariant Group Company

### Введение

Компания «Süd-Chemie», основанная в 1857 г. как «Bayerische AG für chemische und landwirtschaftliche-chemische Fabricate» (Баварское акционерное общество химических и агрохимических продуктов — BAG) в Хойфельде, в настоящее время является крупной компанией, концентрирующей свои усилия на создании эффективных процессов и перспективных материалов, методах очистки воды и воздуха, использовании альтернативных и возобновляемых ресурсов. Компания «Süd-Chemie», в штате которой более 6600 сотрудников на пяти континентах, является членом Группы «Clariant» со штаб-квартирой в городе Muttenz, Швейцария.

Аммиак является одним из наиболее значимых в мире промышленных и сельскохозяйственных продуктов. Он служит основой для изготовления удобрений, пользующихся большим спросом в сельскохозяйственном производстве. Основой процесса синтеза аммиака является железный катализатор, осуществляющий фиксацию азота воздуха водородом. На ранних стадиях разработки процесса были опробованы катализаторы различного состава, лучшим среди них оказался железный магнетитовый катализатор. На протяжении более 90 лет этот катализатор работал в производстве аммиака, практически не претерпевая изменений [1,2].

### AmoMax® -10 — инновация в катализаторе синтеза аммиака

В 1986 г. сотрудники китайского технологического университета Чжэцзян (ZUT) в Китае, про-

фессоры Ю Сю, Ван Сючжэн и Лю Пелин (Zhejiang (ZUT), Ruyu Xu, Wang Suzheng и Lu Peilin), проводя исследования по утилизации отработанных катализаторов синтеза аммиака, выявили образцы нового типа оксида железа, в котором соотношение железа к кислороду выше, чем в исходном магнетите, традиционно используемом для получения катализаторов синтеза аммиака. Данные рентгенофазового анализа также свидетельствовали об отличии дифракционных характеристик образцов от типичной структуры Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Основной фазой нового материала оказался вюстит, нестехиометрический оксид железа Fe<sub>(1-x)</sub>O. Впервые основной фазой катализатора синтеза аммиака была идентифицирована фаза, отличная от магнетита. При этом новый катализатор показал лучшие рабочие характеристики, чем традиционный магнетитовый.

После цикла исследований по усовершенствованию нового катализатора была наработана промышленная партия. Под названием А-301 катализатор был загружен и испытан на установках синтеза аммиака малой и средней мощности. В результате были выявлены следующие преимущества катализатора: высокая активность при низких температурах (требуемая также низкого давления), легкая регенерация (быстрое восстановление) и легкая дегидратация (быстрое удаление воды). Перниконе (Pernicone) и др. [3] подтвердили, что новый катализатор более активен, чем традиционный, особенно при низких температурах.

Однако катализатор быстро дезактивировался, показывая низкую термическую стабильность, что ограничивало его применение в крупнотоннажных агрегатах. Университет ZUT организовал крупный проект междисциплинарного сотрудничества (1992—1994 гг.) по устранению недостатков нового катализатора, чтобы обеспечить его успешное продвижение на рынке. Целью работы было исследование

**Stefan Gebert** – Dr., GroupProduct Manager – Ammonia. Tel.: +65 6643 1144. E-mail: Stefan.Gebert@clariant.com

**Yeping Cai** – Ph.D., Research and Development Manager, Catalysts. Tel.: +1 502 634 7558. E-mail: Yeping.Cai@clariant.com

**Benjamin Kniep** – Dr., Research and Development Manager, Catalysts. Tel.: +49 8061 4903 751. E-mail: Benjamin.Kniep@clariant.com

процесса получения основной фазы и подбор промоторов, их размера, формы и распределения. В 1996 г. профессора Рю Ксю, Яньлин Ксяо и др. (Ruuyu Xu, Yanling Xiao и др.) запатентовали результаты своих исследований [4] как разработку нового катализатора синтеза аммиака, основанного на вюститe,  $Fe_{(1-x)}O$ . В 1999 г. между университетом ZUT и компанией «Liaohе Huachin Chemical Group» (LHCG) было подписано соглашение о передаче технологии на основе патента на катализатор. В течение 2001—2002 гг. промышленное производство нового катализатора было успешно налажено на катализаторном заводе LHCG в Панчжине, Китай.

В 2003 г. «Süd-Chemie» образовало совместное предприятие с «Liaohе Huachin Chemical Group» (с соотношением акций 60/40), названное «Panjin Süd-Chemie Liaohе Catalyst Company». После оптимизации и промышленных испытаний катализатор получил название АмоМах<sup>®</sup>-10. Первым промышленным внедрением АмоМах<sup>®</sup>-10 стала загрузка его в агрегат производительностью 300 тыс. т/год на заводе минеральных удобрений в Ляохэ (Liaohе). Довольно быстро выросло число его заказчиков, и катализатор АмоМах<sup>®</sup>-10 стал настоящей инновацией в технологии синтеза аммиака, высоко подняв уровень производственных стандартов. Этот катализатор производится также в восстановленной и стабилизированной форме по названию АмоМах<sup>®</sup>-10RS. На сегодняшний день этот уникальный катализатор загружен почти на 70 промышленных установках.

## Эксплуатационные характеристики АмоМах<sup>®</sup>-10

Компания «Süd-Chemie» и независимые лаборатории провели комплексное исследование эксплуатационных характеристик АмоМах<sup>®</sup>-10 в сравнении с магнетитовым катализатором.

Вюститный прекурсор АмоМах<sup>®</sup>-10 — это нестехиометрический оксид железа  $Fe_{(1-x)}O$  ( $x = 0,03 \div 0,15$ ), в котором содержание кислорода более низкое, чем в магнетите ( $Fe_3O_4$ ), прекурсоре традиционного катализатора (см. табл. 1).

Поскольку вюстит — это восстановленная форма прекурсора активного катализатора, более низкое содержание кислорода является первым преимуществом вюститa, позволяющим пользователям сократить время восстановления, как правило, до одного дня. Это увеличивает энергосбережение и производительность аммиачной установки.

Таблица 1  
Химические формулы вюститa и магнетитa

Название	Химическая формула	Содержание кислорода, %
Вюстит	$Fe_{(1-x)}O$ [Fe(2+)]	22,3
Магнетит	$Fe_3O_4$ [Fe(2+)/Fe(3+)]	27,7

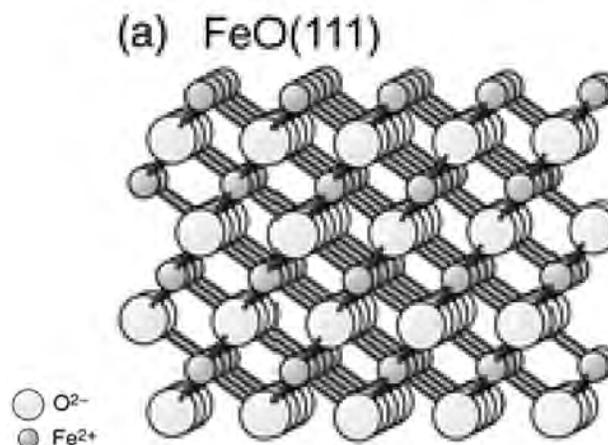


Рис. 1. Схематичное представление грани (111) в кристалле вюститa

Хорошо известно, что для железного катализатора грани кристалла (111) наиболее активны в синтезе аммиака [5]. Сообщается, что АмоМах<sup>®</sup>-10, по крайней мере теоретически, обеспечивает улучшение (111) граней (рис. 1), что и является причиной повышенной активности [6]. Грани (111) сохраняются в АмоМах<sup>®</sup>-10 в восстановленной форме, обеспечивая более высокую площадь поверхности и улучшенную пористую структуру по сравнению с катализаторами на основе магнетита.

Инновационная суть АмоМах<sup>®</sup>-10 заключается в выборе оптимальных структурных и электронных промоторов, которые отличаются по природе и количеству от промоторов, используемых в традиционных магнетитовых катализаторах. Обсуждавшаяся в ранних публикациях [7—9] низкую термическую стабильность катализатора можно объяснить недостатком соответствующих промоторов и неоптимальным способом приготовления. Важно отметить, что сам по себе вюстит, без промоторов, стабилизирующих дефектную кристаллическую структуру оксида, непригоден в качестве катализатора синтеза аммиака.

В составе АмоМах<sup>®</sup>-10 уникальная система промоторов, в нее входят классические «магнетитовые

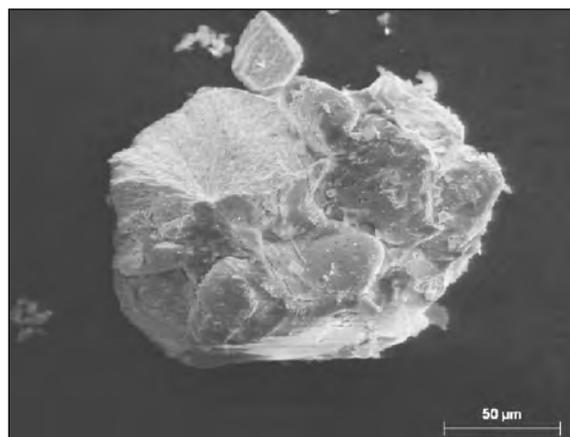


Рис. 2. SEM-изображение частицы восстановленного AmoMax<sup>®</sup>-10

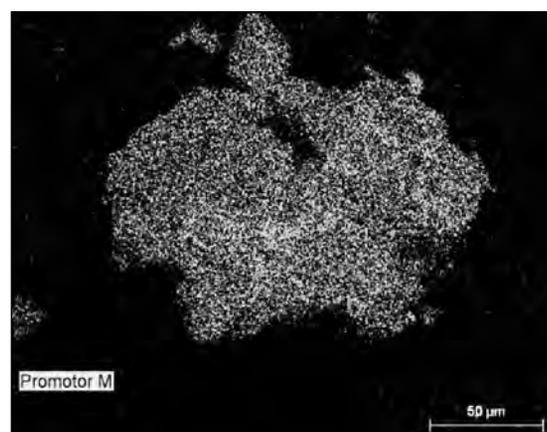


Рис. 4. SEM-EDX изображение промотора М в восстановленном AmoMax<sup>®</sup>-10

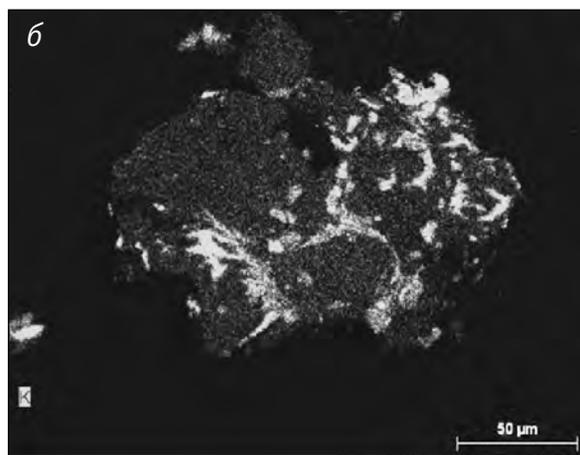
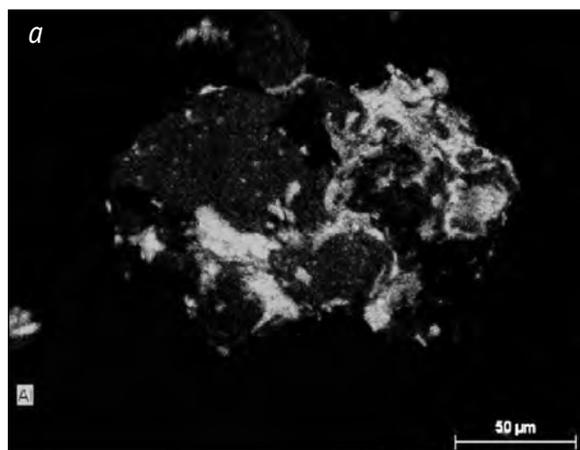


Рис. 3. SEM-EDX-изображение Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и калия в восстановленном AmoMax<sup>®</sup>-10

промоторы» — калий, алюминий, кальций, а также несколько конфиденциальных промоторов, например оксиды переходных металлов. На рис. 2 представлено изображение частицы восстановленного AmoMax<sup>®</sup>-10 в электронном растровом микроскопе.

На рис. 3 в качестве примера показано, что Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и калий, как и большинство других промоторов, располагаются в межкристаллическом пространстве восстановленного AmoMax<sup>®</sup>-10. Однако здесь имеются также промоторы, которые включены в кристаллы Fe после восстановления (рис. 4). Комбинация всех промоторов обеспечивает высокую активность и термическую стабильность AmoMax<sup>®</sup>-10.

### Каталитические характеристики AmoMax<sup>®</sup>-10

На рис. 5 в координатах Аррениуса показаны температурные зависимости скорости синтеза аммиака на катализаторах AmoMax<sup>®</sup>-10 и традиционном магнетитовом. Видно, что активность AmoMax<sup>®</sup>-10 вы-

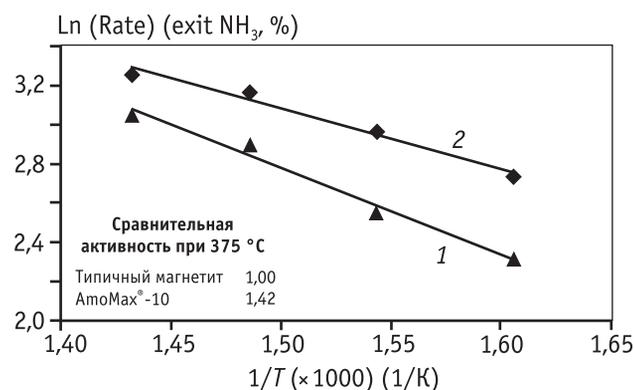
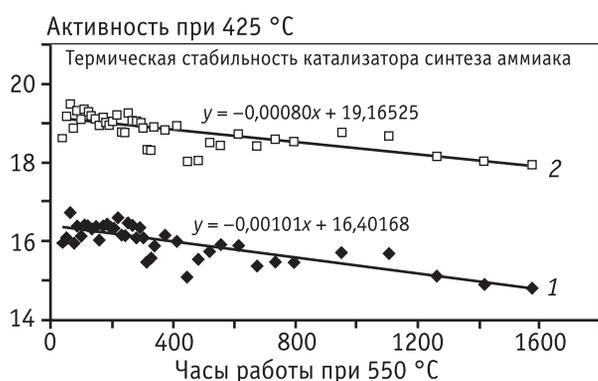
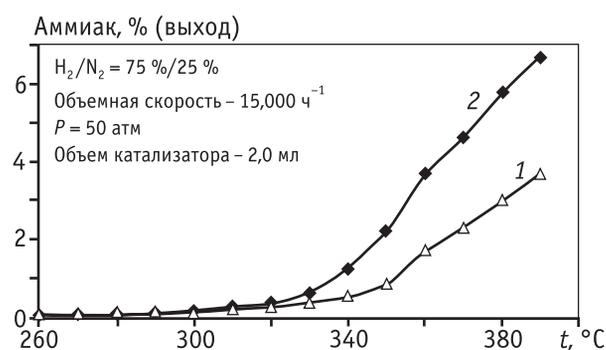


Рис. 5. Температурная зависимость скорости реакции для катализатора AmoMax<sup>®</sup>-10 в сравнении с магнетитовым катализатором

1 – типичный магнетит ( $\ln(\text{Rate}) = -4,43x + 9,42$ );  
2 – AmoMax<sup>®</sup>-10 ( $\ln(\text{Rate}) = -3,07x + 7,67$ )



**Рис. 6.** Изменение активности катализатора АтоМах®-10 и магнетитового катализатора с течением времени  
1 – магнетит, 2 – АтоМах®-10



**Рис. 7.** Зависимость концентрации аммиака на выходе от температуры в реакторе  
1 – катализатор Т (магнетит), 2 – АтоМах®-10RS (вюстит)

ше активности магнетитового катализатора, причем превосходство АтоМах®-10 наиболее существенно при пониженных температурах. Это дает возможность работать при пониженных входных температурах, обеспечивая при этом большую конверсию за один проход вследствие более благоприятного термодинамического равновесия при более низкой температуре.

Термическая стабильность очень важна для продолжительности жизни катализатора вследствие обычного в условиях эксплуатации воздействия высоких температур и давлений. Для сравнения термической стабильности АтоМах®-10 и доступных в промышленном масштабе магнетитовых катали-

заторов были проведены лабораторные тесты при температурах, превышающих нормальные рабочие температуры ( $550\text{ }^\circ\text{C}$ ). Результаты тестирования (рис. 6) показали, что АтоМах®-10 не только обеспечивает более высокую начальную активность, но и несколько меньше дезактивируется со временем. Этот результат был подтвержден стабильной работой катализатора на нескольких установках в течение нескольких лет. К настоящему времени одна из загрузок катализатора работает уже более 8 лет.

Значительно более низкая температура зажигания АтоМах®-10, как показано на рис. 7, позволяет ускорить пуск колонны синтеза (с экономией энергии и времени) и снижает возможные потери во время аварийных остановок, что увеличивает в целом прибыльность работы аммиачной установки. Перепад давления по слою катализатора, как показывает практика, также чрезвычайно стабилен во времени и предполагает длительный срок службы катализатора.

### Опыт промышленной эксплуатации АтоМах®-10

Около 70 референций по всему миру в течение 8 лет показывают успешную и надежную эксплуатацию катализатора АтоМах®-10 (см. рис. 8).

Один из примеров успешной эксплуатации АтоМах®-10 – предприятие «Liaohu Huachin Chemical Group» в Панчжине, Китай, где катализатор был загружен в декабре 2003 г. Производительность этой установки по проекту KBR (1976), реконструированной в 1988 г. компанией «Ammonia Casale» в трехполочную аксиально-радиальную колонну, составляет 1070 т/сут, но производство часто ограничивается поставками сырьевого газа. Несмотря на меняющиеся условия работы, активность катализатора и перепад давления остаются постоянными до настоящего времени в течение всего восьмилетнего пробега.

Другой пример успешного внедрения, в Восточной Европе, подтверждает высокую активность АтоМах®-10. На этой установке, реконструиро-

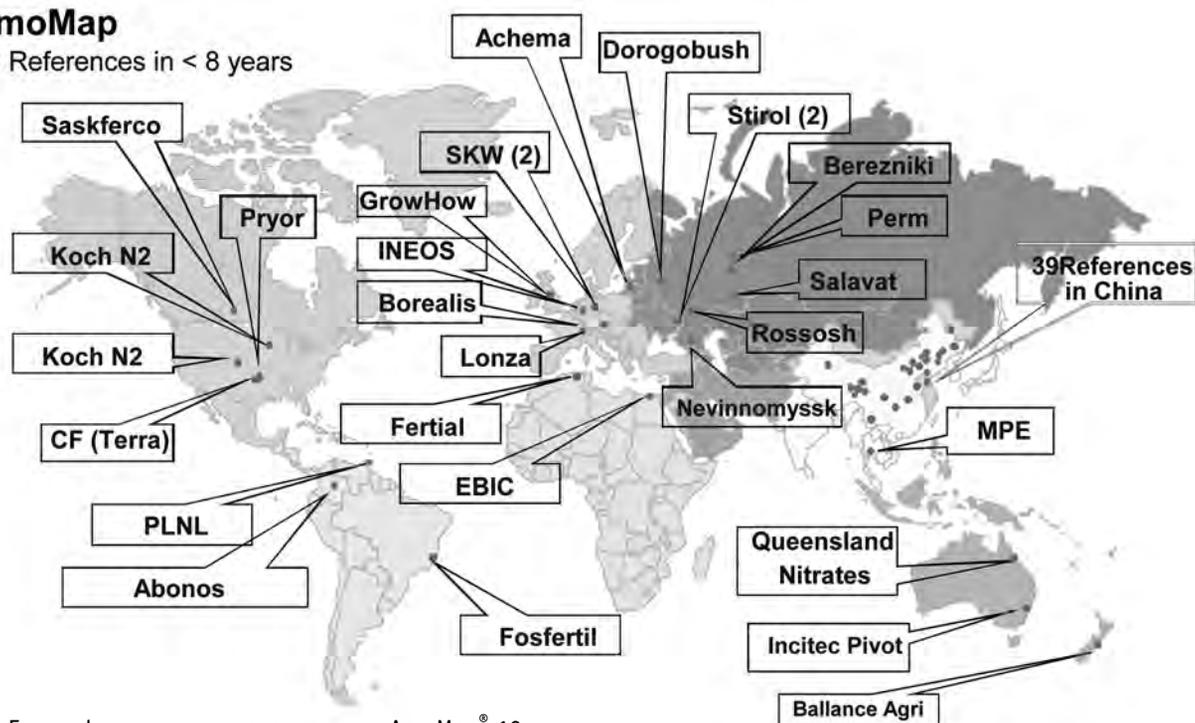
Таблица 2

#### Показатели работы АтоМах®-10 на установке синтеза аммиака в Восточной Европе

Показатели	Дата, время работы	$NH_3$ на выходе из реактора, %	Давление, МПа
Проектные показатели		20,6	17,0
АтоМах®-10. Реальные данные	04.08.2011; 5 мес.	20,8	16,3

**AmoMap**

69 References in &lt; 8 years

**Рис. 8.** География загрузок катализатора AmoMax<sup>®</sup>-10

ванной «Ammonia Casale» на производительность 1050 т/сут, катализатор эксплуатируется с марта 2011 г. с показателями, даже несколько превышающими проектными (см. табл. 2).

**Заключение**

Железный катализатор на основе магнетита доминировал в промышленном производстве синтеза аммиака в течение более 90 лет. В XXI в. лидирующие позиции быстро захватывает AmoMax<sup>®</sup>-10, что иллюстрирует представленная на рис. 8 карта загрузок катализатора. За последние 8 лет около 70 предприятий реализовали многочисленные преимущества этого инновационного и универсального продукта, успешно используемого на крупных установках синтеза аммиака по всему миру.

**Литература**

1. Kesore K. et al. Iron catalyst stand the test of time // Nitrogen+Syngas. 300. July–August, 2009.

2. Pattabathula V., Richardson J. The development of large-scale, single train ammonia plants // Nitrogen+Syngas. 298. March–April, 2009.
3. Pernicone N. et al. Wustite as a new precursor of industrial ammonia synthesis catalysts // Appl. Catal. A: General. V. 251. Issue 1. 25 September, 2003.
4. Xu Ruyu, Xiao Yanling et al. Patent №. ZL94106145.0 and ZL94106785.8.
5. Appl M. The Haber-Bosch heritage: The ammonia production technology. Presented at the 50<sup>th</sup> Anniv. of the Intern. Fert. Assoc., Techn. Conf., Sept. 25–26. 1977. Sevilla, Spain.
6. Pattek-Janczyk A. et al. Wustite phase transformations in iron catalysts for ammonia synthesis // Solid state ionics. 1999, V. 117. № 1–2. PP. 95–103. Elsevier Science, Amsterdam.
7. Lenzion-Bielufi Z. et al. // Appl. Catal. A. V. 227. Issue 255, 2002.
8. Jennings J.R. Catalytic ammonia synthesis: fundamentals and practice. Springer, 1991.
9. Figurski M. J., Lenzion-Bielufi Z. et al. // Appl. Catal. A. V. 247, Issue 9, 2002.