

конверсии этанола (от 49 до 23 %) и повышению селективности (от 92,4 до 97,7);

— с увеличением объемной скорости сырья (жидкого этанола) оба показателя снижаются, но в малой степени.

Катализатор НТК-4 показал надежную работу и воспроизводимость результатов в условиях лабораторных испытаний.

Планируется испытание катализатора при длительном режиме работы на пилотной установке.

Литература

1. Этилацетат (ЕТАС) Обзор рынка 2011 и прогноз на 2012—2016 гг., Merchant Research and Consulting Ltd.
2. Чашин А.М., Глухарева М.И. Ацетатные растворители в лесохимической промышленности. М.: Лесн. пром-сть, 1988.
3. Карпер П. Курс органической химии. Пер. с нем. 2-е изд. Государственное научно-техническое издательство химической литературы, Ленинград, 1962.
4. Chemical Engineering Journal (USA). 2002. V. 110. № 12. P. 44.
5. Kanichiro Inui, Toru Kurabayashi, Satoshi Sato // J. Catal. 2002. V. 212. Issue 2. PP. 207—215.
6. Elliott D.L., Filippo Pennella // J. Catal. 1989. V. 119. P. 359.
7. Bolder F.M.A. // Ind. And Eng. Chem. Res. 2008. V. 47. № 19. P. 4796.

УДК 66.092.57 :
(546.263.3-31 + 546.264-31)

ПРОМЫШЛЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРИРОВАНИЯ ОКСИДОВ УГЛЕРОДА

© 2012 г. **Е.З. Голосман,**
В.Н. Ефремов

Новомосковский институт азотной промышленности
(«НИАП-КАТАЛИЗАТОР»), г. Новомосковск

В СССР для обеспечения работы проектируемых отечественных и строящихся импортных энерго-технологических агрегатов производства аммиака большой единичной мощности (600 и 1360 т/сутки NH_3) в начале 1960-х гг. потребовалось создать отечественные промышленные катализаторы для всех стадий производства.

Министр химической промышленности Л.А. Костандов и его заместитель В.Е. Коваль возложили решение этих вопросов на ГИАП. В кратчайшие сроки требовалось разработать технологию и промышленное производство и обеспечить срок службы катализаторов на уровне ведущих зарубежных фирм.

Разработкой катализаторов метанирования занимались также Новомосковский и Чирчикский фи-

лиалы ГИАП. Были созданы необходимая материальная база, лабораторные, пилотные и опытно-промышленные установки испытания активности катализаторов, освоены новые физико-химические и физико-механические методы исследований, подготовлены кадры исследователей и разработчиков [1].

Технологии производства катализаторов отрабатывались на промышленном оборудовании катализаторных производств Новомосковского филиала ГИАП, Чирчикского «Электрохимпром» и Дорогобужской катализаторной фабрики. Испытания активности помимо лабораторных установок проводились на созданных крупных установках Щекинского и Черкасского химкомбинатов, работающих на промышленном газе [2—7].

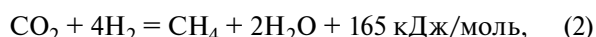
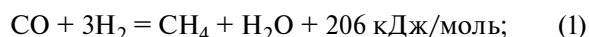
Наибольший вклад в исследования, разработку, технологию приготовления первой волны катализаторов метанирования в 1965—1980 гг. внесли: А.М. Алексеев, Ю.И. Березина, Е.З. Голосман, А.Н. Греченко, Я.И. Дьяконов, С.Х. Егубаев, В.Н. Еф-

Голосман Е.З. – д-р хим. наук, гл. науч. сотрудник. Тел.: (48762) 7-15-41, 7-18-18 (доб. 342), факс: (48762) 7-16-61. E-mail: evgolosman@yandex.ru
Ефремов В.Н. – канд. техн. наук, гл. специалист по катализаторам. Тел.: (48762) 7-18-18 (доб. 341). E-mail: vne@niap-kt.ru

ремов, А.И. Крейндел, К.В. Параскевопуло, В.С. Со-
болевский, И.П. Сидоров, В.И. Шишкова, Р.В. Чес-
нокова, Д.Б. Чистозвонов, В.И. Якерсон и др.

Каталитический синтез углеводородов на основе
смесей оксида углерода и водорода известен со вре-
мени работ Сабатье.

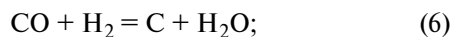
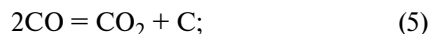
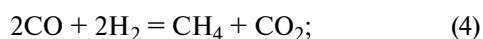
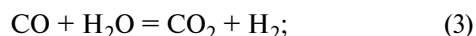
Водород, оксид и диоксид углерода, находящиеся
в реакционной смеси, могут вступать в различные
реакции. Прежде всего, это основные реакции ме-
танирования СО и СО₂:



с использованием которых осуществляется метод
тонкой каталитической очистки. Обе реакции обра-
тимы и сильно экзотермичны. Адиабатическое уве-
личение температуры на каждый процент прореаги-
ровавшего СО и СО₂ составляет соответственно 74 и
60 °С [7]. Константы равновесия этих реакций [5, 8]
в интервале температур 200—600 °С имеют порядок
10¹—10¹².

Данные реакции, протекающие в большом из-
бытке водорода, можно рассматривать как практи-
чески необратимые при температурах ~300—400 °С.
Вследствие этого методом каталитического гидри-
рования можно достичь высоких степеней превра-
щения оксидов углерода в метан.

Помимо реакций (1) и (2) могут осуществляться и
побочные реакции:



Сочетание процессов метанирования (1, 2) и
конверсии оксида углерода с водяным паром (3)
дало возможность отказаться от энергоемкой ста-
дии очистки синтез-газа от СО медно-аммиачным
раствором или жидким азотом и способствовало
созданию высокоэкономичных агрегатов синтеза
аммиака большой единичной мощности, в которых
предъявляются особенно высокие требования к
чистоте азотоводородной смеси относительно кис-
лородсодержащих примесей.

Каталитическое метанирование оксидов углеро-

да позволяет осуществлять тонкую очистку водоро-
да и водородсодержащих газов от оксидов углерода,
являющихся каталитическими ядами во многих
процессах органического синтеза, обеспечивает за-
щиту окружающей среды от оксидов углерода, вы-
брасываемых в больших количествах в атмосферу.
Во многих процессах, где выделяются СО и Н₂, ме-
танирование оказывается предпочтительнее окис-
ления до СО₂ [2—15].

Каталитическое метанирование позволяет про-
водить селективный синтез метана с использова-
нием его в качестве химического агента топливного
газа, а также применять экзотермические реакции
синтеза метана при передаче химической энергии
на дальние расстояния. Гидрирование оксидов уг-
лерода получило широкое распространение в про-
мышленности в связи с интенсивным развитием
процессов получения водорода.

Катализаторы метанирования должны отвечать
следующим требованиям [5—8]: а) высокая актив-
ность в процессе гидрирования 0,3—0,7 % СО и
0,02—0,10 % СО₂ (а в случае нарушений технологи-
ческого режима или перегрузки ≥ 1 %) до содержания
5—10 ppm при давлении 1,5—3,0 МПа; б) термоста-
бильность без снижения активности при перегревах
(до 600—650 °С), которые могут возникать в случае
повышения содержания СО или СО₂ в исходном га-
зе; в) высокая механическая прочность, что предо-
твращает попадание катализаторной пыли на пос-
ледующие стадии; г) пониженное гидравлическое
сопротивление (для чего желательно изготавливать
катализатор в форме колец).

Обзор литературных данных [5—7] показал, что
разрабатываемые катализаторы для тонкой очист-
ки водородсодержащих газов от СО и СО₂ их гид-
рированием до метана можно разделить на три ос-
новные группы, активным компонентом которых
являются: 1) никель; 2) железо; 3) металлы плати-
новой группы.

Исследования по разработке железных катали-
заторов [16—18] показали, что они стабильны при
температурах не более 600 °С. Однако их низкая
активность и подверженность сильному зауглеро-
живанию, приводящему к блокированию пористой
структуры, не позволили реализовать их в промыш-
ленном масштабе, несмотря на их низкую стои-
мость.

Высокую активность в реакции метанирования
имеют металлы платиновой группы, например пла-
тина, родий. Кроме того, высокоактивными в низ-

котемпературной (100—120 °С) области являются катализаторы, активным компонентом которых выступают рутений и рений [19, 20]. Подобные катализаторы не нуждаются в восстановлении и не пирофорны. Тем не менее, они нашли лишь ограниченное применение из-за высокой стоимости.

Наибольшее количество исследований, целью которых являлась разработка катализаторов метанирования, было посвящено никелевым катализаторам. Для синтеза этих катализаторов применяли широкий круг носителей, в который входят оксиды алюминия, магния, кальция, кремния, хрома, алюмосиликаты, кизельгур, керамика, каолин, алюминаты кальция и др. [2—14].

Определенный интерес в плане создания катализаторов метанирования представляют бинарные системы, например Fe : Ni в соотношении 2—10 : 1, а также многокомпонентные сплавные и интерметаллические катализаторы [6, 11, 21].

В СССР, а затем СНГ и РФ разработка промышленных никелевых катализаторов для этих процессов осуществлялась главным образом в Новомосковском филиале государственного института азотной промышленности (НФ ГИАП, ныне «НИАП-КАТАЛИЗАТОР»), ГИАП (Москва), Чирчикском филиале ГИАП, ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН, ИК СО РАН и др. [1—4, 9, 10, 13].

Серия катализаторов метанирования, разработанных в ГИАП и ЧФ ГИАП (АМ-1, АМ-2, АМ-10А, ТО-1 и ТО-2), получена методами осаждения и смешения, а контакты, разработанные в «НИАП-КАТАЛИЗАТОР» совместно с ИОХ РАН, в основном методами смешения, гетерогенно-ионного обмена и химического смешения (НКМ-1, НКМ-2, НКМ-3, НКМ-4, НКМ-4А, НКМ-5, НГ и т.д.).

Никелевые катализаторы на различных носителях

Катализаторы типа АМ изготавливают методом осаждения на носителе. В раствор нитрата никеля при тщательном перемешивании добавляют тонко-размолотый носитель, например гидроксид алюминия (технический), глинозем марки ГА-8, активный оксид алюминия марки А-1, оксид магния, затем раствор соды. Лучшие результаты получены при применении активного оксида алюминия [22].

Использование известного никель-хромового катализатора (ОСТ 6-03-314—75) оказалось целесообразным лишь при небольшом содержании СО в

очищаемом газе из-за его недостаточной термостабильности (325—350 °С).

Более широкое промышленное применение по сравнению с катализаторами серии АМ получили хромосодержащие контакты ТО-1 и ТО-2, разработанные ГИАП и его Чирчикским филиалом.

Исходными веществами для синтеза ТО-1 и ТО-2 (ТУ 113-03-398—87) служат гидроксокарбонат никеля (ГКН), оксид хрома, гидроксид или активный оксид алюминия. Катализатор ТО-1 готовят с использованием гидроксида алюминия, а ТО-2 с использованием активного оксида алюминия. Промышленное производство катализаторов типа ТО было освоено катализаторным цехом Чирчикского ПО «Электрохимпром» [9, 23].

В последние годы в «НИАП-КАТАЛИЗАТОР» на базе никельхромового катализатора ТО-2М (ТУ 2178-003-00209510—06) было освоено производство его более эффективного аналога НИАП-07-05 (ТУ 2178-005-00209510—06) [24].

НИАП («НИАП-КАТАЛИЗАТОР») совместно с ГИАП и Чирчикским филиалом был создан катализатор марки НТО [25]. С целью повышения активности до остаточного содержания 2 ppm СО и СО₂ катализатор содержит оксид хрома. Введению хрома в состав катализатора для повышения активности и механической прочности посвящены работы [26, 27].

Эффективными показали себя катализаторы серии ТО при их послойной загрузке с контактами НИАП-07-01 (НКМ-1) и НИАП-07-02 (НКМ-4А).

Однако, несмотря на высокую каталитическую активность и достаточно низкую температуру активации катализаторов серии ТО и НИАП-07-05, необходимо, в первую очередь, учитывать экологический аспект при производстве и промышленном применении в силу того, что они содержат в своем составе вредные соединения хрома.

Наибольшее распространение в промышленности получил разработанный НИАП никелевый катализатор марки НКМ-1 [2, 3, 5, 28]. При создании катализаторов этой серии в качестве носителя использовали оксиды Са, Mg, Al и Si. Об активности судили по температуре проскока ($t_{пр}$), т.е. минимальной температуре, при которой остаточное содержание СО на выходе из реактора не превышало 10 ppm. Каталитическую активность и кинетику на катализаторах типа НКМ изучали на четырехканальной установке проточного типа при объемной скорости $W = 2500 \pm 230000 \text{ ч}^{-1}$, давлении $P = 3 \text{ МПа}$,

температуре до 650 °С, линейных скоростях 0,5–8,0 м/с и размерах зерна 0,5–1,0; 1–2 и 2–3 мм. Состав выходящего газа контролировали с помощью оптико-акустического анализатора ОА-2109 [шкала 0–1 об.%, цена деления 0,01 об.%) и на газоанализаторе типа URAS со шкалой 0–500 ppm. Перед определением активности катализаторов проводили их восстановление азотоводородной смесью при $W = 4000 \text{ ч}^{-1}$ и $P = 3 \text{ МПа}$ [28]. Кроме того, каталитическую активность и кинетику изучали в стеклянном и цельнометаллическом реакторе в проточно-циркуляционной системе с обогревом реакционного цикла.

Из исследованных катализаторов наиболее активными оказались никель-хромовый, никель-кремниевый, никель-магниевый и никель-алюминиевый. Однако по термостойкости и механической прочности первые три уступают никель-алюминиевому катализатору. Были подробно изучены никель-алюминиевые катализаторы, приготовленные методами совместного осаждения на носитель и смешения.

Характеристики приготовленного катализатора — каталитическая активность, механическая прочность, таблетуемость и термостойкость — оказались достаточно высокими. При химическом смешении контактов практически исключается наличие промывных вод и технология значительно упрощается. Указанный способ в дальнейшем был принят в качестве основного. Для изучения влияния содержания активного компонента на свойства катализатора были приготовлены составы в интервале 5–90 % NiO, прокаленные при 400–800 °С.

Температура достижения равной степени превращения (t_g) падает с ростом концентрации NiO (C_{NiO}) в образцах, восстановленных при 400 и 550 °С [29, 30]. Сопоставление зависимостей $t_{\text{пр}}$, общей удельной поверхности ($S_{\text{уд}}$) и удельной поверхности металлического никеля (S_{Ni}) от C_{NiO} показывает, что активность катализаторов (снижение $t_{\text{пр}}$) коррелирует с величиной никелевой поверхности образцов разного состава. Изменение величины S_{Ni} вследствие варьирования условий восстановления или содержания NiO вызывает соответствующее изменение активности.

В таблице 1 приведены данные о зависимости удельной поверхности металлического никеля от содержания NiO в никель-алюминиевых катализаторах, которые показывают, что максимальная поверхность металлического никеля характерна для

Таблица 1

Зависимость удельной поверхности металлического никеля от его содержания в никель-алюминиевом катализаторе

Содержание NiO, мас.%	Удельная поверхность Ni мет., м ² /г
15,0	79,0
25,0	102,0
35,0	116,0
50,0	66,0
70,0	53,0
90,0	23,0

катализатора, содержащего 35 % NiO. Образцы с высоким содержанием NiO более чувствительны к термообработке, так как величина поверхности носителя становится недостаточной для предотвращения агрегации частиц. После обработки исходных компонентов сырья катализатора водным раствором аммиака дисперсность NiO повышается в 4–5 раз. В результате растет и удельная поверхность. Образование аммиачного комплекса способствует более равномерному распределению никеля на поверхности, лучшему взаимодействию носителя с активным компонентом, устойчивости фазы оксида никеля к рекристаллизации [29].

Окончательный выбор условий приготовления катализаторов был сделан на основании данных о каталитической активности и термостойкости в реакции гидрирования оксидов углерода. Более высокую каталитическую активность имели образцы, приготовленные с использованием в качестве жидкостного реагента водного раствора аммиака. Максимальная активность достигается при содержании в катализаторе 35–40 мас.% NiO.

В соответствии с разработанным регламентом и техническими условиями (ТУ 113-03-352–87) производство никель-алюминиевых катализаторов, получивших марку НКМ-1, было освоено каталитическим цехом НФ ГИАП и каталитическим производством Дорогобужского ПО «Минудобрения». Нарботано и поставлено заводам химической, нефтехимической и других отраслей промышленности России и СНГ, а также за рубеж (Куба, Иран, Болгария, Румыния и др.) несколько тысяч тонн катализатора НКМ-1. В настоящее время катализатор выпускается под маркой НИАП-07-01 ТУ 2178-003-00209510–06.

В катализаторном производстве в Северодонецке (Украина) была освоена технология аналога НКМ-1, получившего название НКМ-1С. Этот катализатор рекомендован для метанирования газов, имеющих возможность проведения восстановления при 350—400 °С (ТУ У 8-04687873.049—2000). В Северодонецком катализаторном производстве, которое в течение ряда лет входило в холдинг «Алвиго», был разработан и пропиточный промотированный алюмоникелевый катализатор метанирования на основе шарикового (марка НКМ-С/Ш) или в виде гранул (марка НКМ-С/Э) носителей [31, 32]. По информации разработчиков, пропиточные катализаторы НКМ-С/Ш и НКМ-С/Э при содержании 20—25 % NiO проявляют активность, сопоставимую с активностью катализатора НКМ-1. Никель-алюминиевые катализаторы, приготовленные методом соосаждения, имеют более высокую активность, чем пропиточные катализаторы [33]. Однако технология их приготовления сложна и характеризуется большим количеством сточных вод. В отличие от них пропиточные катализаторы, отличающиеся простотой приготовления, могут быть рекомендованы для метанирования газов с высоким содержанием оксидов углерода. Аналогичные работы по созданию пропиточных катализаторов проводятся и в «НИАП-КАТАЛИЗАТОР» [34—36].

Никелевые цементсодержащие катализаторы

Создание катализаторов метанирования на цементсодержащей основе позволило решить комплекс задач: 1) введение цемента в качестве гидравлического связующего повысило механическую прочность катализаторов; 2) использование цемента как составляющей каталитической композиции улучшило распределение никелевого компонента и повысило его активность и термостабильность; 3) высокая реакционная способность цемента по отношению к воде и источнику активного компонента дала возможность получить методом химического смешения компонентов эффективную каталитическую систему по малоотходной, энерго- и ресурсосберегающей технологии.

В некоторых процессах стабильность катализаторов во многом определяется их устойчивостью к зауглероживанию. В подавляющем большинстве случаев зауглероживание катализаторов отрицательно влияет на их основные характеристики и пре-

жде всего на механическую прочность, активность и селективность. В ряде процессов нефтехимии и нефтепереработки затраты на борьбу с образованием кокса превышают расходы на проведение самих каталитических процессов. Введение цемента на алюмокальциевой основе в состав катализаторов позволяет в основном устранить зауглероживание катализаторов [2, 10, 13, 37, 38].

Очень важной, особенно в последние годы, стала проблема сырья для производства катализаторов, поэтому создание новых эффективных контактов на базе доступных компонентов, например цемента, актуально для многих разработок.

Эффективные катализаторы для широкого круга процессов готовят методом химического смешения в основном тремя способами, соответствующими трем различным подходам к использованию цемента.

Способ 1. Цементы или их составляющие применяют в качестве одного из химических реагентов, непосредственно участвующих в формировании активного компонента.

Способ 2. Цементы вводят в состав катализаторной массы в качестве связующего с целью создания структуры твердения на дальнейших технологических стадиях. Готовый катализатор характеризуется низким уровнем микронапряжений в грануле.

Способ 3. Процессы формирования активной фазы и гидратационного твердения алюминатов кальция совмещают в условиях гидротермальной обработки (ГТО) и гидротермального синтеза (ГТС). Исходные компоненты смешивают до получения однородной механической смеси, смешение проводят при низких соотношениях Ж : Т.

Проведенное комплексное исследование никель-алюмокальциевых катализаторов для выяснения роли цемента позволило объяснить механизм их формирования [10, 13, 29, 39, 40].

Отличительными особенностями механизма формирования таких контактов на цементной (алюмокальциевой основе) являются: 1) две общие реакции — гидратация алюминатов кальция и обменная реакция алюминатов кальция с гидрокарбонатами металлов (ГКМ); 2) извлечение кальция из CaAl_2O_4 или CaAl_4O_7 , CaO в виде CaCO_3 ; 3) образование гидроксоалюминатов металлов (ГАМ) с мольным отношением $\text{MeO} : \text{Al}_2\text{O}_3 \geq 1$; переход при термоллизе ГАМ в твердые растворы $\text{MeO-Al}_2\text{O}_3$; 4) образование многофазной поверхности и сильное развитие поверхности в результате протекания реакций.

Пониманию процесса взаимодействия гидроксокарбонатов металлов с высокоглиноземистыми цементами способствовало, в частности, и подробное исследование свойств основного карбоната никеля с применением комплекса физико-химических и аналитических методов и, прежде всего, рентгенофазового, ДТА, масс-спектрометрии.

Рассмотренные процессы формирования никельцементных катализаторов позволяют отметить типичные черты, характерные и для других цементсодержащих каталитических систем. Во-первых, взаимодействие гидроксокарбоната никеля с цементом осуществляется по типу химического смешения, когда на стадии смешения одновременно протекает и химическая реакция. Во-вторых, во время протекания реакции химического смешения, приводящей к сильному изменению фазового состава, текстуры и механической прочности, все исходные компоненты остаются в системе.

Известно, что по характеру влияния на глубину взаимодействия между компонентами методы смешения уступают методам совместного осаждения [41]. Цементсодержащие каталитические системы являются, безусловно, исключением из этого правила. Уже на ранней стадии при смешении моноалюмината кальция (CA)¹ и (или) диалюмината кальция (CA_2) и гидроксокарбоната никеля (ГКН) в результате гидратации CA и CA_2 и взаимодействия компонентов катализатора между собой возникают гидроалюминаты Ca (C_3AH_6 , C_2AH_8), CaCO_3 (кальцит), $\text{Al}(\text{OH})_3$ и гидроалюминат никеля (ГАН). Максимальные величины удельной поверхности (180–200 м²/г) и механической прочности (не менее 30–40 МПа) при наиболее высокой активности приходятся на состав катализатора, содержащего 35% NiO. При термообработке происходит образование C_{12}A_7 и NiO. Причем Ni- и Al-содержащие фазы частично находятся в рентгеноаморфном состоянии. Особо существенным является отсутствие образования никель-алюминиевой шпинели, даже при температурах ~1000 °С [39]. Повышенное кислотно-основное взаимодействие в системе $\text{MeO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) по сравнению с $\text{NiO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ является одной из причин торможения образования шпинелей. В процессе формирования активная фаза находится как в свободном, так и в связанном состоянии, поэтому в катализаторах на цементной основе часть актив-

ного компонента восстанавливается сразу, а другая — постепенно в ходе эксплуатации, что в совокупности обуславливает длительный пробег используемых контактов и их термостабильность [42].

С применением разработанных «НИАП-КАТАЛИЗАТОР» и ИОХ РАН цементсодержащих носителей, получивших название галюмин, галюмин-ц и галюмин-АОА [39, 40], был разработан, например, никель-алюмокальциевый катализатор НГ-1. Широкое применение в промышленности получили контакты серии НКМ-4А (НИАП-07-02 и НИАП-07-03) (ТУ 2178-003-00209510—06). В состав катализатора входят никель, алюминат кальция и оксиды или гидроксиды алюминия [30, 40]. Промышленная наработка катализаторов НКМ-4А с частичной или полной заменой активного оксида алюминия менее дефицитным сырьем — гидроксидом алюминия (ГОСТ 11841—75) — показала достаточно удовлетворительные результаты по каталитической активности и механической прочности.

При приготовлении цементсодержащих катализаторов важнейшей характеристикой является тонина помола цемента — талюма (технический алюминат кальция). Ее оптимальная величина находится в пределах 3000–5000 см²/г [39, 43, 44]. Тонина помола выпускаемых промышленностью гидроксокарбонатов, в частности гидроксокарбоната никеля, на характеристиках катализаторов метанирования сказывается незначительно.

Повышение и регулирование механической прочности разработанных катализаторов осуществляются путем изменения давления прессования, введения поверхностно-активных веществ, изменения режимов термообработки, механо-химическими способами, активацией сырья. Кроме того, использование алюминатного цемента позволяет при приготовлении катализатора снизить абразивность каталитической шихты на стадии таблетирования.

Увеличение концентрации СО в газе в процессе эксплуатации промышленных катализаторов метанирования вызывает значительное повышение температуры. Такие перегревы не должны снижать активность метанирующих катализаторов или сокращать длительность их пробега. Термостабильность никель-алюминиевых катализаторов марки НИАП-07-01 (НКМ-1) составляет 550 °С, никель-алюмокальциевых марки НИАП-07-02 и НИАП-07-03 (НКМ-4А) — 650 °С.

Высокая активность катализаторов (при давлении 3 МПа, содержании СО на входе в метанатор бо-

¹ Обозначения, принятые в химии цементов: С = СаО, А = Al₂O₃, Н = Н₂O.

лее 1,0 об. % и остаточном содержании $\text{CO} \leq 10 \text{ ppm}$ при температурах 160–650 °С) сохраняется и при повышенном содержании CO на входе в метанатор.

Для упрощения технологии приготовления катализатора в НИАП был разработан контакт НКМ-3 [39]. Синтез катализаторов основан на введении носителя (высокоглиноземистый цемент, оксид магния и другие) при перемешивании в расплав азотнокислого никеля.

Усовершенствование технологии синтеза катализаторов возможно с применением метода механохимической активации (МХА). Применение МХА позволяет снизить энергопотребление, облегчить протекание превращений при последующих обработках активированных смесей (прокаливание, восстановление, гидратация и т.п.), модифицировать эксплуатационные свойства катализаторов и носителей, синтезировать новые, неизвестные ранее каталитические системы, синтезировать катализаторы в метастабильном состоянии с повышенной каталитической активностью. Подробно работы по применению МХА изложены в трудах МГУ, ИФХ РАН, ИК СО РАН, ИХТУ, Института химии твердого тела и механохимии СО РАН, «НИАП» («НИАП-КАТАЛИЗАТОР») [45–48].

Перспективным способом механоактивации катализаторной массы является и ее обработка струями воды высокого давления (до 300 МПа и выше). Такая обработка влияет на активность и другие физико-химические характеристики катализаторов. Для изучения основных факторов, влияющих на показатели технологических процессов, основанных на использовании энергии высоконапорных струй, сотрудниками Тульского государственного университета и «НИАП-КАТАЛИЗАТОР» создана специальная экспериментальная установка [49, 50].

Результат воздействия воды под высоким давлением зависит от химической природы, структурных и других характеристик обрабатываемых веществ. Было установлено, что даже кратковременная обработка приводит к частичной аморфизации образца и способствует взаимодействию между сырьевыми компонентами катализатора.

Увеличить активность никельсодержащих катализаторов при гидрировании CO_2 можно введением в его состав щелочных или щелочно-земельных добавок [2, 3, 51–53].

Катализаторы метанирования марки RANG-19; RANG-19PR (табл. 2) разработаны Польским институтом (Instytut Nawozów Sztucznych w Pulawach). Основные компоненты катализатора RANG-19 — NiO , Al_2O_3 и CaO . Активным компонентом катализатора после его восстановления является никель. Оксид алюминия является структурным промотором, обеспечивающим высокую термостабильность и механическую прочность катализатора [54]. Катализатор RANG-19PR представляет собой предвосстановленную форму катализатора RANG-19. Активная форма катализатора образуется во время восстановления NiO до Ni , осуществляемого в промышленном метанаторе.

Из представленных данных неясен срок службы этих катализаторов при столь низком содержании активного компонента.

Катализаторы метанирования для предприятий нефтепереработки и нефтехимии

Отдельную нишу занимают катализаторы метанирования, применяющиеся на предприятиях нефтепереработки и нефтехимии. Наиболее подробно

Таблица 2

Физико-химические свойства катализаторов RANG-19 и RANG-19PR

Марка катализатора	Химический состав, мас. %	Форма	Размер (диаметр), мм	Насыпная плотность, кг/дм ³	Истираемость, %	Механическая прочность, Н/мм диаметра гранулы
RANG-19	$\text{NiO} - 19$ $\text{CaO} - 7$ $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{остальное}$	Шарики	4–6	$1,05 \pm 0,15$	Не более 3	1,5
RANG-19PR	$\text{NiO} - 11,5$ $\text{Ni} - 7,5$ $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{остальное}$	То же	4–6	$1,05 \pm 0,15$	То же	1,5
Примечание. Условия эксплуатации: температура 200–450 °С, давление до 40 бар.						

особенности эксплуатации этих катализаторов изложены авторами работ [55–57].

Очистка технологических или водородсодержащих газов (ВСГ) от оксидов углерода методом метанирования применяется в промышленности, где для гидрогенизационной переработки нефтяного и нефтехимического сырья требуется высокоочищенный водород, основными источниками которого являются: углеводородные газы с установок каталитического риформинга бензина; углеводородные газы с установок пиролиза углеводородного сырья на олефины, термодеструктивных процессов (коксование, термокрекинг, висбрекинг) и газификации нефтяных остатков; технический водород с установок паровой каталитической конверсии углеводородов.

В настоящее время в России процесс очистки ВСГ методом метанирования действует в установках получения высших спиртов и производствах этилена и пропилена (комплексы ЭП-450, ЭП-300 и ЭП-250).

На нефтехимических предприятиях содержание СО и СО₂ в газах может достигать 3 об.% и, поскольку реакция метанирования является экзотермической, повышаются требования к термостабильности катализаторов (550–650 °С).

Отличительная особенность эксплуатации катализаторов метанирования на предприятиях нефтехимии и нефтепереработки заключается в более высоком содержании в сырье углеводородов С₂–С₅, что может способствовать процессу зауглероживания поверхности катализаторов, являющегося одной из причин их разрушения.

Уменьшение срока службы катализаторов метанирования на этих заводах может быть связано с присутствием в ВСГ сероводорода и сероорганики.

На предприятиях нефтехимии и нефтепереработки используются отечественные и зарубежные катализаторы метанирования (табл. 3), удовлетворяющие предъявляемым к ним требованиям и особенностям эксплуатации.

Избирательное метанирование

В последнее время низкотемпературные протоннообменные мембранные топливные элементы (ПОМТЭ) рассматриваются [58] в качестве привлекающих устройств генерации электроэнергии на транспорте (как альтернатива двигателям внутреннего сгорания), для портативных (электронные приборы и приборы связи) и стационарных приложений (основные и резервные источники питания различных объектов, в том числе и в труднодоступных районах). Топливом для ПОМТЭ может служить либо чистый водород, либо водородсодержащая смесь, получаемая в топливном процессоре непосредственно на месте работы топливного элемента. Как правило, водородсодержащая смесь обычно содержит 0,5–2 об.% СО, который является ядом для анода ПОМТЭ. Содержание СО в смеси должно быть уменьшено до уровня ниже 10 ppm (в случае Pt-анода) или 100 ppm (Pt-Ru-анод). Одним из эффективных методов удаления оксида углерода является процесс избирательного метанирования СО. Преимущества избирательного метанирования СО в сравнении с избирательным окислением состоят

Таблица 3

Характеристики промышленных катализаторов метанирования, применяемых на предприятиях нефтехимии и нефтепереработки

Катализатор	Разработчик/производитель	Форма	Диаметр, мм	Насыпная плотность, кг/дм ³	NiO, мас. %
ТО-2М	ОАО «НИАП»	Т	5,5	1,3	38,0
АНКМ-1П	«Алвиго-М»/ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза»	Э	3,0	1,1	22,4
РК-5	«Haldor Topsoe»	ЭК	5,0/2,3	0,7	36,6
11-4R	«Syntex-Johnson Matthey»	Т	5,7	1,4	33,5
G-33RS	«Süd Chemie»	Т	6	0,9 – 1,0	43 (34 Ni)
C-13-5	То же	Э	4,1	0,75	31,5
C-13LT	То же	Т	4,5	0,8	0,3 мас. % Ru
Примечание. Т – таблетки, Э – экструдаты, ЭК – экструдаты в виде колец.					

в том, что в реакционную смесь нет необходимости добавлять кислород (воздух), а получаемый метан не является для ПОМТЭ ядом. Основной проблемой в этой схеме является побочное метанирование CO_2 , содержание которого в водородсодержащей смеси обычно составляет 15–20 об.%. Осуществление этого процесса приводит к значительным потерям водорода.

Предварительное абсорбционное удаление CO_2 (аналогичное процессам, проводящимся при получении водорода в промышленности) часто оказывается неприемлемым из-за значительного увеличения габаритов топливного процессора. В связи с этим актуальной является необходимость разработки высокоактивных и селективных в отношении процесса гидрирования CO_2 катализаторов метанирования.

Никель с высокоразвитой поверхностью используют для селективного метанирования CO в присутствии CO_2 . На ряде катализаторов — 0,5 % $\text{Ru}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, Ni Ренея фирмы ICI (30 % Ni — 18 % Al — 52 % Al_2O_3), 58 % Ni /кизельгур (фирма «Harshow»), 47 % $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (фирма CCI) и 25 % Ni на носителе можно осуществлять при атмосферном давлении и температурах 125–300 °C. Во всех случаях максимальная конверсия достигается в температурном интервале 200–250 °C [11, 15].

Исследования промышленных катализаторов метанирования (НКМ-1, НКМ-2, НКМ-4А), а также серии никелевых катализаторов, нанесенных на CeO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ZrO_2 , в реакции избирательного метанирования CO в присутствии CO_2 и в водородсодержащих смесях, проведенные в ИК СО РАН [57], показали, что наиболее перспективным катализатором является 2 мас.% Ni/CeO_2 . Данный катализатор обеспечивает снижение концентрации CO с 1,5 до 0,01 об.% (100 ppm) в присутствии 20 об.% CO_2 в интервале температур 280–360 °C при селективности выше 40 %, сохраняя свою активность даже после контакта с воздухом. Минимальная выходная концентрация CO 10 ppm при селективности 80 % на катализаторе 2 мас.% Ni/CeO_2 достигалась при температуре 300 °C.

Катализаторы метанирования для процесса «Адам и Ева»

Изучение возможностей дальней транспортировки тепловой энергии с целью централизованного снабжения теплом рассредоточенных промыш-

ленных и населенных пунктов показало, что существенными потенциальными возможностями обладает система дальнего теплоснабжения на базе высокотемпературного ядерного источника, солнечного тепла и т.д., использующая для аккумуляирования и выделения тепла обратимые химические реакции конверсии и синтеза метана [58–60]. Среди большого количества предложенных циклов аккумуляирования и передачи тепла на дальние расстояния цикл паровой конверсии метана и гидрирования оксидов углерода (метанирование) характеризуется достаточно полным превращением реагентов, высоким экзотермическим эффектом стадии тепловыделения, сравнительно несложным аппаратным оформлением. При этом тепловая энергия ядерного реактора или аппарата газификации угля используется для осуществления каталитической паровой конверсии метана, а полученный конвертированный газ, состоящий из водорода и оксидов углерода, транспортируется к центрам потребления тепла, где в метанаторах идет каталитическая реакция гидрирования оксидов углерода, сопровождающаяся выделением тепла. После охлаждения метан возвращается опять на конверсию. Определяющей стадией этого цикла является стадия метанирования.

Исследования катализаторов на специально созданной пилотной установке (расход газа до 8 м³/ч) показали высокую активность в течение трех месяцев испытаний никелевых катализаторов НКМ-1 и НКМ-2А. Наиболее высокие показатели при отсутствии зауглероживания продемонстрировал термостабильный никельцементный катализатор марки НКМ-2А.

Применение катализаторов серии НИАП-07 (НКМ) в различных процессах очистки технологических газов

Помимо указанных выше процессов, катализаторы НКМ, НКМ-2А, НКМ-2В, НКМ-4А и их модификации прошли испытания и рекомендованы для процессов стабилизации газов, очистки от водорода и кислорода, синтеза ментола, термокаталитической переработки мазута, жидкофазного гидрогенолиза глюкозы, получения глицерина, конверсии метана, очистки от органических примесей, получения защитных и восстановительных атмосфер путем крекинга аммиака, очистки коксовых газов, синтеза азотсодержащих соединений и т.д. [2, 10, 13, 14, 34, 41, 59, 61–72]. Наиболее масштабное промышленное

производство разработанных катализаторов осуществлено катализаторным производством «НИАП-КАТАЛИЗАТОР».

Исключительно высокая эффективность разработанных катализаторов со столь длительным сроком службы (15 лет и более) связана с глубочайшей изученностью сырьевых компонентов и исследованиями катализаторов на всех стадиях приготовления, активации, отработки технологии, контролем на стадии эксплуатации, с исследованием кинетики и пр. По этим вопросам специалистами НФ ГИАП («НИАП-КАТАЛИЗАТОР»), ГИАП, Ч/Ф ГИАП, ИОХ им. Н.Д. Зелинского защищено более 15 кандидатских и докторских диссертаций [22, 23, 28—30, 40, 44, 73—81], опубликованы десятки статей, брошюр, получен ряд патентов [19, 82—84].

Способствовало решению всех проблемных вопросов объединение усилий отраслевой и вузовской науки, привлечение к исследованиям студентов-дипломников из различных вузов, техникумов, аспирантов, длительная проверка результатов лабораторных исследований на пилотных и опытно-промышленных установках в жестких условиях, многократно превышающих регламентные показатели.

Подготовка катализаторов к эксплуатации

Важнейшими факторами эффективной и многолетней работы катализаторов являются транспортировка, хранение, загрузка в реактор, восстановление и пассивация. Подробно данные требования были разработаны ГИАП и НФ ГИАП («НИАП-КАТАЛИЗАТОР») [85]. Эти режимы являлись обязательными для составления всей технической документации при проектировании, строительстве и эксплуатации производств аммиака и водорода, а также катализаторных цехов. В частности, для катализаторов метанирования необходимо соблюдать следующие требования.

При загрузке метанатора высота свободного падения катализатора не должна превышать 0,5 м. Сверху на катализатор укладывается сетка из нержавеющей стали, слой металлических или керамических колец высотой 0,25—0,5 м и распределительная решетка. Объем катализатора составляет ~40 м³.

Перед началом восстановления всю систему и метанатор продувают азотом до содержания в выходящем газе не более 0,5 об.% O₂. Разогрев катализаторов метанирования осуществляют техническим

азотом. Восстановление катализаторов НИАП-07-01 (НКМ-1), НИАП-07-02 (НКМ-4А таблетка), НИАП-07-03 (НКМ-4А кольцо) и ТО-2М, изготавливаемых катализаторным производством ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР», в соответствии с ТУ 2178-003-00209510—06 осуществляется по следующему режиму.

Восстановление катализаторов с 200 °С проводят со скоростью подъема температуры 60 град/ч, при пониженном давлении (не более 3,5—4,0 ати) с целью предотвращения образования карбонила никеля. Газ-восстановитель — азотоводородная смесь после НТК и очистки газа от CO₂. При химическом взаимодействии оксида углерода с поверхностным металлическим никелем при температурах ниже 140 °С возможно образование токсичного соединения — карбонила никеля (Ni(CO)₄). Повышение давления усиливает этот процесс. Образование карбонила никеля приводит и к потере активного компонента. При достижении 200 °С в лобовом слое выравнивают температуру и поднимают давление в метанаторе до рабочего (24—25 ати) в течение 2—4 ч. Восстановление начинается при 250 °С. Реакции гидрирования CO и CO₂ начинаются сразу после восстановления части катализатора, при этом за счет экзотермических эффектов при осуществлении метанирования температура в слое возрастает.

При 300 °С процесс ускоряется и начинает восстанавливаться основная часть оксида никеля. Подъем температуры до 300—320 °С осуществляют со скоростью 30—40 град/ч.

Для полного восстановления катализатора повышают температуру в его слоях до 400 °С за счет экзотермического эффекта метанирования CO при увеличении его содержания в ABC до 1,5 об.% (байпасирование конвертированного газа после СТК). Количество добавляемого по байпасу газа регулируется по температуре катализатора. Объемная скорость газа-восстановителя 3000—4000 ч⁻¹. Подъем температуры до 400 °С осуществляют со скоростью 60 град/ч. Длительность восстановления при 400 °С составляет 20—24 ч, после чего температуру снижают до рабочей.

Подбору режимов восстановления катализаторов метанирования посвящены работы [86, 87].

Повышение температуры в слое катализатора при попытках метанировать более 2 об.% CO может привести к дезактивации катализатора не только в результате перегрева, но и в результате отложения углерода на поверхности катализатора, поскольку

никелевые катализаторы проявляют высокую активность в отношении нежелательной реакции (6). В разное время высказывалось мнение о целесообразности предварительного восстановления катализаторов метанирования с целью ускорения ввода катализаторов в эксплуатацию, но опыт эксплуатации наших катализаторов и рекомендации ряда инофирм указывают, что загрузка предвосстановленного катализатора в столь значительных объемах вызовет определенные осложнения в связи с его пирофорностью. Кроме того, предвосстановление катализаторов с последующей пассивацией требует создания в катализаторных производствах специальных установок, что потребует значительных капитальных расходов и больших расходов водородсодержащих газов, технического азота и энергетики. Опыт активации катализаторов метанирования серии НКМ практически на всех метанаторах подтвердил, что эта стадия не является тормозящей при пуске агрегатов синтеза аммиака. Введение же в эксплуатацию катализаторов НКМ-7 (НИАП-07-07) в значительной степени сократит и время активации, и расход по природному газу, и пр.

Восстановленные катализаторы пирофорны, поэтому перед выгрузкой из метанатора их необходимо окислить. Подробно исследование процессов пассивации рассматривалось в работах специалистов ГИАП А.М. Алексеева, Р.В. Чесноковой и др. [77, 79, 87] и специалистов НФ ГИАП («НИАП-КАТАЛИЗАТОР») [2, 3, 85].

В промышленных условиях на начальной стадии пассивации снижают температуру до 260–270 °С со

скоростью ~50 град/ч, отключают подачу синтез-газа, снижают давление до 1–2 ати, продувают систему чистым азотом и снижают температуру до 40–60 °С. После достижения данной температуры в ток чистого азота добавляют возрастающее количество воздуха. При этом температура в слое катализатора не должна быть выше 60–80 °С. По окончании процесса пассивации (температура катализатора должна быть на уровне температуры окружающей среды, а содержание кислорода в газе на выходе из метанатора не менее 1,0–2,0 об.%) отключают подачу азота.

Эксплуатация никелевых промышленных катализаторов, применяющихся в агрегатах производства аммиака большой единичной мощности

Широкомасштабному внедрению в промышленность катализаторов серии НИАП-07 (НКМ), помимо определения физико-химических и физико-механических свойств разработанных контактов, исследования кинетических характеристик и механизма реакций, предшествовали длительные испытания активности и термостабильности в опытной установке с объемом загрузки до 0,2 м³ (см. табл. 4). Испытания проводили на опытных установках Щекинского и Черкасского ПО «Азот» в условиях значительно более жестких, чем в производстве аммиака, как по давлению, так и по содержанию СО и СО₂ на входе в метанатор (0,5–4,5 %), температуре в слое катализатора 250–650 °С и объемной скорости конвертируемого газа 2000–240000 ч⁻¹ [2, 30]. Про-

Таблица 4

Результаты испытаний катализатора серии НКМ-4 в реакции метанирования на опытной установке Щекинского ПО «Азот» (объем загрузки – 0,2 м³, высота слоя катализатора – 5 м)

Время с начала испытаний, ч	Давление, МПа	Объемная скорость, ч ⁻¹	Температура в слое катализатора, °С	Содержание СО, ppm	
				на входе в метанатор	после метанатора
24	1,8	4000	250	8000	0
240	1,8	8000	255	8000	0
480	1,8	16000	250	8000	2
504	0,2	4000	650*	42000	–
720	1,8	8000	250	8000	2
960	1,8	16000	255	8000	3
1200	1,8	8000	450	41000	3
1440	1,8	10000	450	42000	5

* Катализатор перегревали 10 ч в протоке реакционной смеси при 650 °С, затем снижали температуру и продолжали испытания.

бег отдельных опытных партий составлял от 2 до 18 мес.

Столь жесткие и длительные по времени испытания на пилотной установке позволили надежно гарантировать масштабное внедрение катализаторов серии НКМ в производствах аммиака большой единичной мощности.

В настоящее время применяется способ сверхбыстрого тестирования катализаторов, основным достоинством которого является значительное сокращение (с 2—3 лет до 3—4 недель) определения срока службы катализатора. Однако, к сожалению, стоимость научного оборудования, необходимого для выполнения этих исследований, находится на уровне 50—70 млн долларов [88].

Качество катализатора и условия эксплуатации во многом определяют сроки его службы. Катализаторы должны быть устойчивы к воздействию реакционной среды и примесям, присутствующим в газе.

Ядами для никелевых катализаторов метанирования являются соединения серы, мышьяка и хлора. Так, присутствие в азотоводородной смеси $10\text{--}20\text{ см}^3/\text{м}^3$ серы уменьшает срок службы катализатора метанирования примерно на 1 год. Наиболее вероятными ядами, которые могут отравлять катализаторы метанирования, являются абсорбенты, применяющиеся для удаления CO_2 , или продукты их разложения. Так, в Черкасском ПО «Азот» зафиксирован переброс моноэтаноламина в количестве ~ 400 л на катализатор НКМ-4А (НИАП-07-02), находящийся в метанаторе агрегата синтеза аммиака. После слива моноэтаноламина и просушки катализатора его активность осталась на уровне первоначальной, а пробег в 2 раза превысил срок, гарантированный техническими условиями. Аналогичное явление наблюдалось и на других предприятиях.

Имели место случаи попадания на катализаторы метанирования серии НИАП-07 (НКМ) щелочных растворов, которые могут оказывать неблагоприятное действие, так как после испарения растворителя щелочь остается на поверхности катализатора, снижая его активность. Однако устойчивость катализаторов серии НИАП-07 (НКМ) и особенно НИАП-07-02 (НКМ-4А таблетка) и НИАП-07-03 (НКМ-4А кольцо) к воздействию воды позволяет осуществлять их промывку. При этом их каталитические свойства восстанавливаются.

На одном из предприятий было высказано предположение, что снижение активности катализатора НИАП-07-01 (НКМ-1) связано с отравлением ката-

лизатора или его неудовлетворительным качеством. После анализа работы метанатора выяснилось, что снижение активности связано со значительным ($\sim$ на 25 %) уменьшением объема регламентной загрузки катализатора. Выполненные нами расчеты показали, что при загрузке метанатора, во избежание пристеночного эффекта (байпасирование очищаемого газа вдоль стенки реактора), должно соблюдаться отношение высоты слоя загруженного катализатора к диаметру метанатора не менее $0,8\text{--}0,85$. Кроме того, обнаружилось, что катализатор был недовосстановлен. После догрузки метанатора необходимым объемом и довосстановления катализатора активность и производительность метанатора соответствовали регламентным показателям.

Как правило, недовосстановленность катализаторов метанирования объясняется снижением температуры синтез-газа на входе в метанатор вследствие увеличения производительности агрегата.

К сожалению, практика эксплуатации агрегатов синтеза аммиака в РФ и СНГ, особенно за последние 10—15 лет, демонстрирует сокрытие серьезных нарушений технологических режимов даже от работников катализаторов, что не дает возможности обобщения и анализа нарушений, а тем самым предотвращения подобных дорогостоящих инцидентов на других предприятиях.

Первоначально предполагаемый срок службы катализаторов метанирования серии НИАП-07 (НКМ) оценивался как не более 4—5 лет, но хорошие технические характеристики и постоянная модернизация катализаторов позволили увеличить реальный срок их эксплуатации практически до 15—24 лет.

Благодаря исключительно высокой механической прочности катализаторов НИАП-07-01 (НКМ-1) и особенно НИАП-07-02 (НКМ-4А), перепад давления в метанаторе оставался стабильным до конца пробега (15—24 года) и не превышал 0,3 ати. Рекорд эксплуатации катализаторов серии НИАП-07 (НКМ) составляет 22 («Гродноазот») и 24 (Невинномысское ПО «Азот») года.

Катализаторы НИАП-07-01 (НКМ-1) загружали в метанаторы более чем 40 агрегатов синтеза аммиака РФ и СНГ. Кроме того, его поставляли на заводы Кубы, Румынии, Болгарии, Ирана. Катализаторы НИАП-07-02 и НИАП-07-03 (НКМ-4А) загружали в метанаторы 11 агрегатов и, в частности, в Черкасском, Ровенском, Тольяттинском, Невинномысском, Куйбышевском ПО «Азот» и Горловс-

ком ПО «Стирол». В нескольких агрегатах синтеза аммиака эксплуатировались контакты ТО-1 и ТО-2, позднее ТО-2М, в частности, в Черкасском, Тольяттинском, Кемеровском ПО «Азот» и Чирчикском ПО «Электрохимпром», а также на Одесском припортовом заводе. Послойную загрузку этих катализаторов производили в основном с катализаторами марок НИАП-07-01 (НКМ-1) и НИАП-07-02 (НКМ-4А). Катализатор ТО-2 использовали в процессах тонкой очистки водородсодержащих газов Щекинского ПО «Азот», на Руставском химзаводе и Уфимском НПЗ.

Катализаторы метанирования серии НИАП-07 (НКМ) производства «НИАП-КАТАЛИЗАТОР» за последние 20 лет были загружены и эффективно работают в метанаторах Горловского ПО «Стирол», Гродненского ПО «Азот», Кемеровского ОАО «Азот», ОАО «Тольяттиазот», ОАО «Кирово-Чепецкий химкомбинат», Ферганского ПО «Азот» (Узбекистан), ОАО Новомосковская АК «Азот», ОАО «Азот» (г. Березники), ОАО «Минудобрения» (г. Россось), ОАО «Азот» (Рустави, Грузия), ОАО Череповецкий «Азот» (г. Череповец), ОАО «Азот» (г. Невинномысск), ОАО «ГродноАзот» (Беларусь), ОАО «Салаватнефтеоргсинтез». Катализатор ТО-2М эксплуатируется с 2001 г. в жестких условиях на Томском НХЗ. Совместно с катализатором НИАП-07-01 (НКМ-1) загружались катализаторы ТО-2 в метанаторы ОАО «ТОАЗ» и метанатор в Кемеровском ОАО «Азот». Загрузка катализатора ТО-2М в качестве лобового слоя позволила снизить температуру восстановления.

В 1974 г. впервые в мировой промышленной прак-

тике в метанатор агрегата производства аммиака Ровенского ПО «Азот» совместно с катализатором НКМ-1 был загружен цементсодержащий катализатор НКМ-4А кольцевидной формы с внешним диаметром 15 мм, внутренним — 7 мм и высотой 10 мм. 19 т катализатора было загружено в нижний и верхний слои метанатора. Метанатор эффективно осуществлял очистку синтез-газа от оксидов углерода [2, 30].

Многолетняя эксплуатация катализаторов НИАП-07-01 (НКМ-1), НИАП-07-02 и НИАП-07-03 (НКМ-4А) и ТО-2М показали, что они не уступают по своим основным показателям лучшим зарубежным контактам, а по термостабильности, механической прочности и сроку службы превосходят их и на ближайшие годы рекомендуются для промышленной эксплуатации в процессах низкотемпературного и высокотемпературного метанирования.

В таблице 5 приведены характеристики отечественных и импортных никелевых промышленных катализаторов, применяемых в агрегатах производства аммиака большой единичной мощности.

Катализаторы метанирования нового поколения с пониженной температурой восстановления

Разработанные катализаторы метанирования серии НКМ несомненно являются одними из самых эффективных катализаторов в мире. Многолетний длительный пробег этих контактов без снижения активности и разрушения по-прежнему привлекает к ним заказчиков в РФ и СНГ. Несмотря на экспансию

Таблица 5

Основные фирмы-производители и показатели промышленных катализаторов метанирования

Наименование показателя	Фирма-производитель катализатора метанирования														
	«Süd Chemie»						«Johnson Matthey»			«Haldor Topsoe»		ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР»			
	Марка катализатора														
	C-13-3	C-13-4	C-13-5	G-33	G-65	Meth 134	11-3	11-4	11-4R	PK-5	PK-7R	НИАП-07-01	НИАП-07-02 НИАП-07-03	НИАП-07-04	ТО-2М
Геометрическая форма	таблетка	шарик	экструдат	таблетка	шарик		таблетка		экструдат в виде кольца		таблетка	таблетка, кольцо		таблетка	
Диаметр, мм	5,0	4,8–9	4,5	6,5	5,0±1,5		5,5	5,5	3,0	5–6	5,5±1,0	5±1	5,5±1,0	5,5±0,7	
Высота, мм	2,5			Нет свед.			3,5	3,5	3,5		4,5±0,5		4,5±0,5	5,5±1,0	
Содержание NiO, масс.%	43,5±2,5	25,0±1,5	30–33	40–42	30–32	25–27	20	30	30	35	30	36±3	33±3	25	38±3
Носитель	Al ₂ O ₃		Al ₂ O ₃ CaO	Тугоплавкий носитель		Al ₂ O ₃ Алюминат кальция		CaO, MgO		Нет свед.		Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ Алюминат кальция	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ Cr ₂ O ₃



Рис. 1. Геометрические формы катализатора метанирования марки НИАП-07-07 (НКМ-7)

зарубежных фирм-производителей катализаторов [71, 88, 89] на российский рынок, абсолютное большинство метанаторов в РФ, СНГ загружены катализаторами, производимыми главным образом в катализаторном производстве «НИАП-КАТАЛИЗАТОР».

Тем не менее, необходимо дальнейшее совершенствование катализаторов для процесса метанирования. Прежде всего это связано с необходимостью снижения температуры восстановления катализаторов, уменьшения газодинамического сопротивления, снижения содержания дорогостоящего активного компонента (никеля) и соответственно стоимости катализаторов [90—94]. Разработка катализаторов с пониженной температурой восстановления была обусловлена прежде всего снижением температуры синтез-газа на входе в метанатор до 250—270 °С. Это, в свою очередь, обусловлено увеличением производительности агрегатов синтеза аммиака, вследствие чего происходит, например в агрегатах АМ-70, изменение теплового баланса.

При создании нового катализатора метанирования необходимо решить вопрос расширения сырьевой базы, используя, например, в качестве носителя оксиды и гидроксиды алюминия, полученные различными способами, алюминаты кальция и особо чистые высокоглиноземистые цементы на их основе. Кроме того, нежелательно введение в состав катализатора соединений, которые, хотя и способствуют улучшению каталитических свойств, например хромовый ангидрид, но относятся к классу высокотоксичных веществ. Кроме того, увеличение производительности агрегатов синтеза аммиака лимитируется газодинамическим сопротивлением

всей технологической схемы, что, в частности, требует разработки технологии приготовления катализатора с возможностью его изготовления различной геометрической формы и размеров (цилиндрические таблетки, кольца, экструдаты и экструдаты с отверстием).

За последние несколько лет авторским коллективом специалистов «НИАП-КАТАЛИЗАТОР» (В.Н. Ефремов, Е.З. Голосман, А.В. Кашинская, Г.М. Тесакова, Б.И. Поливанов и др.) был создан катализатор метанирования нового поколения марки НИАП-07-07 (НКМ-7). В процессе разработки были оптимизированы условия приготовления и составы прекурсоров катализатора, в качестве которых были выбраны композиции $\text{NiO}-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{NiO}-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ — технический алюминат кальция. Была разработана технология приготовления, позволяющая получать дисперсность никеля на наноуровне (3—5 нм и менее). При этом при содержании NiO в катализаторе в пределах 25—35 мас.% удельная поверхность никеля достигает 30—40 м²/г. Кроме того, применение этой технологии приготовления позволило снизить температуру восстановления катализатора более чем на 100 °С по сравнению с ранее разработанными катализаторами серии НИАП-07 (НКМ).

Столь низкая температура восстановления и высокие показатели активности позволят осуществлять процесс метанирования даже при температурах газа на входе около 200 °С.

Создание механически прочной структуры катализаторов марки НИАП-07-07 (НКМ-7) осуществляется не за счет увеличения усилий прессования, как это традиционно имеет место при изготовлении таблетированных катализаторов, имеющих очень высокий уровень внутренних микронапряжений, оказывающих негативное влияние в процессе эксплуатации, приводящее к снижению механической прочности катализаторов, и, как следствие, к сокращению срока пробега контактов. Эта задача была решена за счет гидравлических вяжущих свойств особо чистых специальных высокоглиноземистых цементов, в частности технического алюмината кальция, вводимого в состав катализатора [30, 40]. В лабораторных и пилотных условиях были приготовлены образцы катализаторов и проведены их комплексные физико-химические и физико-механические исследования. С использованием полученных данных дальнейшая отработка технологии была проведена на промышленном оборудовании катализаторного производства «НИАП-КАТАЛИЗАТОР».

Длительные непрерывные испытания (до 3–4 недель круглосуточных исследований) активности катализаторов проводились на четырехканальной установке проточного типа при объемной скорости 4000 ч^{-1} и давлении 3,0 МПа. Оценивали активность катализаторов после их восстановления как по стандартной методике (ТУ 2178-003-00209510–06), так и при пониженных температурах восстановления

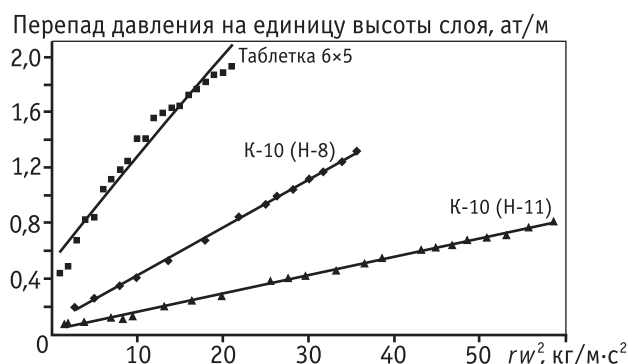


Рис. 2. Газодинамическое сопротивление для различных геометрических форм катализатора метанирования НИАП-07-07 (НКМ-7)

Таблица 6

Характеристики катализатора НИАП-07-07 (НКМ-7)

Показатели	НИАП-07-07 (НКМ-7) (кольцо)			
Размеры гранул, мм:				
диаметр внешний	10,0±0,5		10,0±0,5	
высота	6,0–9,0		6,0–9,0	
диаметр внутренний	4,0±0,5		4,0±0,5	
Массовая доля NiO, %	25,0	28,0	31,0	33,0
Механическая прочность * МПа, не менее	75	65	65	60
Активность катализатора**, °С, при температуре восстановления:				
230	200		190	
			180	
250	175		170	
300	170		160	
360	170		160	
550	170		160	
Термостабильность	650 °С, 30 ч			
Порозность, м ³ /м ³	0,46			
* Разрушающее усилие при раздавливании на торец.				
** Минимальная температура, при которой остаточное содержание СО на выходе из реактора не превышает 0,001% (10 ppm).				

230–400 °С. Характеристики катализатора НИАП-07-07 (НКМ-7) в форме кольца с различным содержанием NiO представлены в табл. 6.

Из данных, представленных в табл. 6, можно видеть, что разработанный катализатор характеризуется большими значениями механической прочности (60–75 МПа), порозности ($0,46 \text{ м}^3/\text{м}^3$) и термостабильности (650 °С, 30 ч). Катализатор высокоактивен даже при температурах восстановления 230–250 °С, а при температуре активации 300 °С и выше, несмотря на низкое содержание NiO (25,0–33,0 мас.%), показатель его активности соответствует нормам ТУ 2178-003-00209510–06.

Была отработана технология изготовления катализаторов в форме таблеток, экструдатов или колец из одной катализаторной массы (см. рис. 1). Впервые удалось отработать технологию изготовления катализаторов метанирования в форме экструдатов с внутренним отверстием¹. Разработанная авторами технология приготовления катализатора НИАП-07-07 (НКМ-7) позволила снизить абразивность катализаторной массы, уменьшить давление прессования на таблетмашине при изготовлении катализаторов в форме таблеток и колец, а значит, и износ дорогостоящего пресс-инструмента.

Экспериментальные исследования и прогнозирование газодинамических характеристик применительно к промышленным катализаторам, имеющим различную геометрическую форму, проводили на газодинамическом стенде [95]. Зависимости газодинамического сопротивления (данные представлены А.В. Дульневим) от произведения плотности газа на квадрат его линейной скорости (рис. 2) показали, что кольцевидный катализатор имеет более низкие значения перепада давления на единицу высоты слоя катализатора по сравнению с цилиндрической таблеткой.

В таблице 7 приведены сравнительные характеристики промышленного катализатора НИАП-07-01 (НКМ-1) и перспективного НИАП-07-07 (НКМ-7). Преимущества катализатора НИАП-07-07 (НКМ-7) состоят прежде всего в том, что он является, несмотря на значительно меньшее содержание активного компонента (на 8,5 мас.% меньше), более активным в низкотемпературной (230–300 °С) области восстановления. Имеет более высокую термостабильность и меньшую насыпную плотность. Его порозность ~ в 1,5 раза больше за счет изменения геометрической формы.

¹ Работа проводилась под руководством А.И. Нечуговского.

Таблица 7

Сравнительные характеристики промышленного (НИАП-07-01) и перспективного (НИАП-07-07) катализаторов метанирования

Показатели	НИАП-07-01 (таблетка)	НИАП-07-07 (кольцо)
Размеры гранул, мм:		
диаметр внешний	5,5±1,0	10,0±0,5
высота	4,5±0,5	6,0–9,0
диаметр внутренний	–	4,0±0,5
Массовая доля NiO, %	36,0±3,0	33,0±3,0
Насыпная плотность, кг/дм ³	1,1–1,3	1,06±0,20
Механическая прочность *, МПа, не менее:		
по образующей	2,0	–
на торец	–	60
Активность катализатора **, °С, при температуре восстановления:	Эталонный катализатор при испытании активности $C_{NiO} = 39,5$ мас. %	$C_{NiO} = 31,0$ мас. %
230	225	190
250	205	170
300	175	160
360	160	160
550	160	160
Термостабильность	550 °С, 10 ч	650 °С, 30 ч
Порозность, м ³ /м ³	0,315	0,46
Срок службы, лет, не менее		10–15
Возможность изготовления различной геометрической формы	таблетка	таблетка, кольцо размером 10×4×9 мм и 5×10×7 мм, формованные гранулы различного диаметра
* Разрушающее усилие при раздавливании.		
** Минимальная температура, °С, обеспечивающая объемную долю СО на выходе не более $1 \cdot 10^{-3}$ % при давлении до 3 МПа, объемной скорости 4000 ч ⁻¹ , объемной доле в исходном газе СО – 0,6–0,7 %, СО ₂ – не более 0,03 %.		

На ряде предприятий ради экономии средств на закупку катализатора метанирования необоснованно уменьшают объем загрузки (30 % и более). Кроме того, наблюдается тенденция к использованию низкопроцентных, вплоть до 25 мас. % NiO катализаторов метанирования. Принятие таких решений без длительной многолетней проверки может, прежде всего, сказаться на уменьшении длительности срока эксплуатации катализатора.

Многолетний опыт исследований и эксплуатации наших катализаторов позволяет рекомендовать на этом этапе снижение содержания активного компонента в контактах НИАП-07 (НКМ) без ухудшения качества работы метанаторов с 36 до 28 мас. % NiO, в которых содержание СО₂ в поступающем газе не превышает регламентные показатели. Уменьшение объема загрузки необходимо выполнять с таким расчетом, чтобы отношение высоты слоя катализатора к диаметру метанатора было не менее 0,85 во избежание возникновения пристеночного эффекта

(байпасирование очищаемого газа вдоль стенки реактора).

Предлагаются три варианта загрузки метанатора катализатором НИАП-07-07 (НКМ-7).

1. Полная загрузка метанатора катализатором НИАП-07-07. Пониженная температура восстановления позволит произвести пуск метанатора при достаточно низких температурах газа на входе (230–260 °С). За счет увеличения в 1,5 раза порозности слоя снизится газодинамическое сопротивление в метанаторе. Имеется возможность уменьшенного на 10–15 % общего объема загрузки.

2. Послойная (50/50) загрузка метанатора катализатором НИАП-07-07 в виде кольца и таблетки. В нижнюю часть метанатора загружается катализатор в виде кольца. В верхнюю часть — в виде таблетки. Имеется возможность уменьшенного на 10–15 % общего объема загрузки.

3. Послойная (50/50) загрузка метанатора катализаторами НИАП-07-07 и НИАП-07-01. В нижнюю

часть метанатора загружается катализатор НИАП-07-01 (таблетка). В верхнюю часть — катализатор НИАП-07-07 (кольцо). Так как катализатор НИАП-07-07 имеет более низкую температуру восстановления по сравнению с катализатором НИАП-07-01, то пуск метанатора будет более облегченным. Имеется возможность уменьшенного на 10—15 % общего объема загрузки.

Выводы

1. Представлен обзор по отечественным и зарубежным катализаторам для гидрирования оксидов углерода.

2. Обобщены условия приготовления, активации, эксплуатации и пассивации промышленных катализаторов метанирования.

3. Катализаторным производством «НИАП-КАТАЛИЗАТОР» освоено и осуществляется промышленное производство высококачественных катализаторов серии НИАП-07 (НКМ). Катализаторы этой серии имеют срок службы 15 лет и более, эксплуатируются практически во всех агрегатах производства синтеза аммиака РФ и СНГ.

4. Разработана технология и оптимальная рецептура с различным содержанием активного компонента нового высокоактивного, механически прочного, термостабильного катализатора метанирования НИАП-07-07 (НКМ-7), имеющего пониженную температуру восстановления.

5. Отработана промышленная технология изготовления катализатора НИАП-07-07 (НКМ-7) различной геометрической формы (кольцо, таблетка, экструдат), позволяющего осуществлять эффективную очистку синтез-газа от оксидов углерода при повышенных объемных расходах и обеспечивать устойчивую эксплуатацию катализатора в метанаторе при температурах газа на входе около 200 °С.

6. Газодинамическое сопротивление метанатора, загруженного катализатором кольцевидной формы, за счет увеличения порозности слоя снижается минимально на 0,1 кг/см², что позволит достичь экономии по природному газу для одного агрегата ~ 250000 м³/год.

7. Объем загрузки катализаторов серии НИАП-07 (НКМ) может быть снижен на 10—15 % от регламентной величины.

8. «НИАП-КАТАЛИЗАТОР» осуществляет по запросу заводов изготовление катализаторов для процесса метанирования, участие в загрузке, активации

и их пуске в эксплуатацию, услуги по дополнительному контролю физико-химических и физико-механических характеристик различных катализаторов и выдачу рекомендаций по их использованию, в том числе отдельных модификаций, применительно к различным процессам и конкретным условиям эксплуатации.

9. Катализаторы могут эксплуатироваться в различных технологических установках в процессе очистки газов от оксидов углерода их гидрированием.

Авторы выражают глубокую благодарность всем упомянутым в статье разработчикам катализаторов метанирования, физико-химикам, аналитикам, технологам, специалистам катализаторного производства и службы контроля качества «НИАП-КАТАЛИЗАТОР» и др. организаций. Особую благодарность приносим Е.А. Боевской, А.Я. Вейнбендеру, А.В. Кашинской, И.А. Мамаевой, Б.И. Поливанову, Г.М. Тесаковой, В.И. Шкитиной и др.

Литература

1. Алексеев А.М. ГИАП в истории катализа азотной промышленности СССР и России. С. 481—532. В кн. «Из истории катализа» / Под ред. д-ра техн. наук, проф. Кальнера В.Д. М.: Калвис, 2005. 568 с.
2. Голосман Е.З., Якерсон В.И. Производство и эксплуатация промышленных цементосодержащих катализаторов. НИИТЭХим г. Черкассы. 1.09.92 287-хп-92. 434 с.
3. Голосман Е.З., Греченко А.Н., Ефремов В.Н. и др. // Химическая промышленность. 1997. № 2. С. 22.
4. Голосман Е.З., Греченко А.Н., Ефремов В.Н. и др. // Химическая промышленность. 1997. № 3. С. 27.
5. Справочник азотчика. Изд. 2-е / Под ред. Е.Я. Мельникова. М.: Химия, 1986. 512 с.
6. Очистка технологических газов / Под ред. Т.А. Семенов и И.Л. Лейтеса. М.: Химия, 1977. 488 с.
7. Производство аммиака / Под ред. В.П. Семенова. М.: Химия, 1985. 368 с.
8. Справочное руководство по катализаторам для производства аммиака и водорода / Под ред. В.П. Семенова. Л.: Химия, 1973. 248 с.
9. Березина Ю.И., Шумилкина В.А., Семенова Т.А. и др. Катализаторы метанирования / Обзорн. информ. Сер. Азотная пром-сть. М.: НИИТЭХим, 1986.
10. Якерсон В.И., Голосман Е.З. Катализаторы и цементы. М.: Химия, 1992. 256 с.
11. Навалихина М.Д., Крылов О.В. // Успехи химии. 1998. № 1. С. 656.
12. Власенко В.М. Каталитическая очистка газов. Киев: Техника, 1973.

13. Якерсон В.И., Голосман Е.З. // Успехи химии. 1990. Т. 59. № 5. С. 778.
14. Голосман Е.З. // Химическая технология. 2000. № 12. С. 23.
15. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. М. ИКЦ Академкнига. 679 с.
16. Cuberio M.L., Valderrama G., Goldwasser M.R., Gonzalez-Jimenez F., De Silva M.C., Perez-Zurita M.J. // Stud. Surface Sci. and Catal. 1997. V. 107. P. 231.
17. Lee S.-C., Jang J.-H., Lee B.-Y., Kang M.-C., Kang M., Choung S.-J. // Appl. Catal. A. 2003. V. 253. № 1. P. 293.
18. Jiang Qi. Yingyong huaxue Chin. // J. Appl. Chem. 2001. V. 18. № 7. P. 536.
19. Комова З.В., Корабельникова Л.М., Алексеев А.М., Кузнецов Л.Д. // Катализ в промышленности. 2001. № 3. С. 54.
20. Жилева Н.А., Волнина Э.А., Кукина М.А., Фролов В.М. // Нефтехимия. 2002. Т. 42. № 6. С. 403.
21. А.с. 1287356 (СССР). Катализатор для синтеза метана / В.П. Рождественский, А.Б. Полянский, А.В. Антипов, Л.А. Лямина и др. 1984.
22. Дьяконов Я.И. Канд. дис. М.: ГИАП, 1970.
23. Параскевопуло К.В. Канд. дис. М.: ГИАП, 1984.
24. Пат. 2205068 (РФ). Способ получения никель-алюмохромового катализатора для окислительно-восстановительных процессов, в частности для метанирования оксидов углерода / А.В. Обысов, В.Л. Гартман, А.Я. ВейнбENDER, Л.А. Сухоручкина. 2002.
25. А.с. 1051764 (СССР). Катализатор для очистки водородсодержащих газов от окислов углерода / Ю.И. Березина, Н.И. Борисова, В.В. Бутов и др. 1990.
26. Пат. 2186623 (РФ). Способ получения катализатора для гидрирования ароматических соединений, для метанирования СО и СО₂ / Н.В. Кладова, Т.В. Борисова, А.В. Качкин, М.Г. Макаренко. 2002.
27. Пат. 2185240 (РФ). Никель-алюмохромовый катализатор для гидрирования органических соединений, для метанирования СО и СО₂ и других процессов и способ его получения / Н.В. Кладова, Т.В. Борисова, А.В. Качкин, М.Г. Макаренко. 2002.
28. Крейндель А.И. Канд. дис. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1972.
29. Голосман Е.З. Канд. дис. М.: ГИАП, 1970.
30. Ефремов В.Н. Канд. дис. М.: ГИАП, 1980.
31. Калинин Ф.В., Данилова Л.Г. // Катализ в промышленности. 2005. № 3. С. 23.
32. Калинин Ф.В., Быков Н.П. // Катализ в промышленности. 2001. № 1. С. 63.
33. Aksoylu A. Erhan, Onsan Z. Ilsen // Appl. Catal. A. 1997. V. 164. № 1—2. P. 1.
34. Виноградова Е.Н., Моисеев М.М., Ефремов В.Н., Бруштейн Е.А., Голосман Е.З. // Химическая промышленность сегодня. 2006. № 5. С. 41—50.
35. Дульнев А.В., Обысов А.В., Дормидонтова С.Г. // Тез. докл. XIII Международной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии-2010». Иваново, 29 июня—2 июля 2010 г. Иваново. 2010. С. 287.
36. Дульнев А.В. Канд. дис. М.: ПХТУ им. Д.И. Менделеева, 2002.
37. Буянов Р.А. Закоксывание катализаторов. Новосибирск: Наука СО АН СССР, 1983.
38. Якерсон В.И., Голосман Е.З., Соболевский В.С. // ДАН СССР. 1969. Т. 186. № 5. С. 1106.
39. Голосман Е.З. Докт. дис. М.: ИОХ АН СССР, 1988.
40. Голосман Е.З. // Кинетика и катализ. 2001. Т. 42. № 3. С. 383.
41. Дзисько В.А. Основы методов приготовления катализаторов. Новосибирск: Наука, 1983. С. 210.
42. Ефремов В.Н., Голосман Е.З. // Кинетика и катализ. 2006. Т. 47. № 5. С. 805.
43. Греченко А.Н. Канд. дис. М.: ИФХ АН СССР, 1984.
44. Греченко А.Н., Нечуговский А.И., Кузнецова Т.В., Голосман Е.З. // Журнал прикладной химии. 1982. Т. 55. № 3. С. 576.
45. Ребиндер П.А., Урьев Н.Б., Щукин Е.Д. // Теоретические основы химической технологии. 1972. Т. 6. № 6. С. 872.
46. Авакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск. Наука, 1986. С. 303.
47. Молчанов В.В., Буянов Р.А. // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 5. С. 476.
48. Широков Ю.Г. Механохимия в технологии катализаторов. Иваново. ИГХТУ. 2005. С. 350.
49. Обысов М.А., Ефремов В.Н., Обысов А.В. и др. // Химическая промышленность. 2001. № 1. С. 12.
50. Обысов М.А. Канд. дис. Тула: Тульский госуниверситет, 2000.
51. Fei Jin-Hua, Hou Zhao-Yin, Qi Gong-Xin, Zheng Xiao-Ming // Gaodeng xuexiao huaxun xuebao-Chem. // J. Chin. Univ. 2002. V. 23. № 3. P. 457.
52. Зубанова Л.Г., Кротова И.Н., Молина С.Е., Севостьянов В.П., Кузьмина Р.И. // Теоретическая и экспериментальная химия. 1999. Т. 35. № 5. С. 311.
53. Ri Sok, Jung So // Hwahakgwa hwahakgonghak=Chem. and Chem. 2001. № 4. P. 30.
54. Golebiowski Andrzej, Stolecki Kazimierz // Przem. Chem. 2001. V. 80. № 11. P. 514.

55. Газимзянов Н.Р., Гартман В.Л. // Катализ в промышленности. 2006. № 4. С. 44.
56. Пат. 2102145 (РФ). Способ получения никелевого катализатора гидрирования / М.А. Кипнис, Н.Р. Газимзянов, А.И. Алешин, В.С. Агаронов. 1998.
57. Зырянова М.М., Снытников П.В., Амосов Ю.И. и др. // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. № 6. С. 938.
58. Боресков Г.К. Сущность каталитического действия на примере реакции окисления. С. 106—121. В кн. Г.К. Боресков «Катализ. Вопросы теории и практики. Избранные труды». Изд. Наука. Сибирское отделение. Новосибирск, 1987. 536 с.
59. Голосман Е.З., Тительман Л.И., Греченко А.Н., Макрушина Г.В. // Водородная энергетика и технология. М., 1992. Вып. 1. С. 93.
60. Корякин Ю.И. // Новости теплоснабжения. 2002. № 7. С. 5.
61. Болдырев И.В., Смирнова Т.Н., Голосман Е.З. // Двигателестроение. 1998. № 2. С. 40.
62. Голосман Е.З., Саломатин Г.И., Смирнова Т.Н. и др. // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. № 6. С. 843.
63. Платонов О.И., Голосман Е.З., Ефремов В.Н., Мельников И.И. // Химическая промышленность сегодня. 2005. № 10. С. 21.
64. Платонов О.И., Цемехман Л.Ш., Голосман Е.З. и др. // Катализ в промышленности. 2009. № 2. С. 49.
65. Гусейнова А.Д., Мирзаева Л.М., Ахвердиев Р.Б. // Нефтехимия. 1996. Т. 36. № 5. С. 402.
66. Голосман Е.З. Промышленные катализаторы на основе специальных цементов для интенсификации технологических процессов и обезвреживания отходящих газов в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1997. 44 с.
67. Белов В.В., Марков В.И., Сова С.Б. и др. // Материалы IV Всерос. науч. конф. «Теория и практика массообменных процессов химической технологии (Марушкинские чтения)», Уфа, 17—20 октября 2011 г. Изд-во УГНТУ, Уфа. 2010. С. 132.
68. Белов В.В., Сова С.Б., Пирогова Л.Н. и др. // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тез. докл. Волгоград, 25—30 сентября 2011 г. Т. 2. С. 177.
69. Голосман Е.З., Ефремов В.Н. // Химическая промышленность. 1985. № 5. С. 35.
70. А.с. 1690335 (СССР). Способ получения d,l ментола / С.Р. Конуспаев, Х.Н. Жанбеков, Т.С. Исманкулов и др. 1991.
71. Голосман Е.З. «Катализаторы НИАП для азотной и других отраслей промышленности». С. 6—25. В сб. трудов II Общероссийской научно-технической конференции «Новые технологии в азотной промышленности». Ставрополь, 2007.
72. Ахвердиев Р.Б. Автореф. докт. дис. ИНП АН Азербайджана, 1993.
73. Бельмес М.Н. Канд. дис. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1985.
74. Григорьев В.В. Канд. дис. М.: ГИАП, 1973.
75. Ибраева З.А. Канд. дис. М.: ИОХ АН СССР, 1988.
76. Данюшевский В.Я. Автореф. канд. дис. М.: ИОХ АН СССР, 1971.
77. Быков Б.Г. Автореф. канд. дис. М.: ГИАП, 1981.
78. Астахов Н.Н. Автореф. канд. дис. М.: ГИАП, 1985.
79. Кузнецов Б.Г. Автореф. канд. дис. М.: Российский университет дружбы народов, 1993.
80. Якерсон В.И. Докт. дис. М.: ИОХ АН СССР, 1971.
81. Дулов А.А. Докт. дис. М.: ИОХ РАН, 1994.
82. А.с. 428773 (СССР). Катализатор для процессов получения водорода диссоциацией аммиака и гидрирования кислородсодержащих соединений / Ефремов В.Н., Голосман Е.З., Греченко А.Н. и др., 1974.
83. Пат. 1264976 (РФ). Способ приготовления никелевого цементсодержащего катализатора для окислительно-восстановительных процессов / Греченко А.Н., Голосман Е.З., Нечуговский А.И. и др., 1986.
84. Пат. 2143320 (РФ). Способ приготовления катализатора для окислительно-восстановительных процессов / Голосман Е.З., Ефремов В.Н., Крейндель А.И. и др., 1999.
85. «Катализаторы метанирования». С. 97—111. В кн. «Единые требования по транспортировке, приему, хранению, рассеву, загрузке в аппараты, восстановлению, пассивации, окислению и эксплуатации катализаторов сероочистки, конверсии природного газа, конверсии окиси углерода, метанирования и синтеза аммиака». М.: ОНТИ ГИАП, 1978. 148 с.
86. Cui Jian-feng // Huaxue gongye yu gongcheng jirshu=J. // Chem Ind. and Eng. 2002. V. 23. № 3. P. 37.
87. Алексеев А.М., Чеснокова Р.И., Бесков В.С., Михайлова А.В. // Химическая промышленность. 1995. № 7. С. 39.
88. Пармон В.Н., Носков А.С., Анфимова Н.П., Шмачкова В.П. // Катализ в промышленности. 2006. № 1. С. 6.
89. Голосман Е.З. // Каталитический бюллетень. 2011. № 2. С. 6.
90. Ефремов В.Н., Голосман Е.З., Кашинская А.В., Тесакова Г.М. // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тез. докл. Волгоград, 25—30 сентября 2011 г. Т. 2. С. 282.
91. Голосман Е.З. // Российский конгресс по катализу «Роскатализ». Сборник тез. докл. Новосибирск, 2011. Т. 1. С. 244.

92. Ефремов В.Н., Голосман Е.З., Кашинская А.В., Тесакова Г.М. // Российский конгресс по катализу «Роскатализ». Сб. тез. докл. Новосибирск, 2011. Т. 2. С. 138.
93. Ефремов В.Н., Кашинская А.В., Тесакова Г.М., Голосман Е.З. // Материалы IV Всерос. науч. конф. «Теория и практика массообменных процессов химической технологии (Марушкинские чтения)». Уфа, 17–20 октября 2011 г. Изд-во УГНТУ, Уфа. 2011. С. 130.
94. Ефремов В.Н., Голосман Е.З. // VI Российская конференция с участием стран СНГ «Научные основы приготовления и технологии катализаторов» и V Российская конференция с участием стран СНГ «Проблемы дезактивации катализаторов». Тез. докл. 2008. Т. 1. С. 160.
95. Дульнев А.В., Голосман Е.З., Ткаченко С.Н., Ткаченко И.С. // Химическая технология. 2009. Т. 10. № 2. С. 94.

УДК 546.723-31;546.655.3

ВЛИЯНИЕ ЦЕРИЯ НА ТРАНСФОРМАЦИЮ ГЕМАТИТА И ЕГО РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ В ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ АТМОСФЕРЕ

Сообщение 1

© 2012 г. А.А. Ламберов¹,
Х.Х. Гильманов², Е.В. Дементьева¹,
О.В. Кузьмина¹

¹ Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань

² ОАО «Нижнекамскнефтехим», г. Нижнекамск

Введение

Железокалиевые катализаторы, как известно, широко используются в процессах промышленного получения стирола и изопрена в реакциях дегидрирования олефиновых и алкилароматических углеводородов. Железокалиевые катализаторы (ЖКД) — это сложные многокомпонентные системы, основными активными компонентами которых являются ферриты калия. Промотором каталитически активной фазы в таких катализаторах является церий, содержание которого варьируется от 2 до 30 мас. %.

Число работ, посвященных исследованию роли церия в формировании физико-механических характеристик каталитических систем и активной фазы (ферритов калия), невелико. Поэтому для

разработки катализаторов с улучшенными эксплуатационными свойствами необходимо определить характер взаимодействия оксида церия с оксидом железа при различной температуре прокаливания на воздухе путем исследования текстуры, состава и реакционной способности двухфазной системы Fe—Ce.

Целью наших исследований явилось изучение термического поведения оксалата церия и модельной системы Fe₂O₃—CeO₂ в условиях нагрева на воздухе.

Экспериментальная часть

В качестве образца оксида железа использовали красный пигмент с содержанием основного вещества более 97 мас. % и 0,2 мас. % углерода. По данным рентгенофазового анализа (РФА), он имеет кристаллографическую модификацию α -Fe₂O₃ (гематит). Гранулометрический состав — 0,1–2,3 мкм, $D_{\max} = 0,98$ мкм.

В качестве исходной соли церия использовали ок-

Ламберов А.А. — д-р техн. наук, проф. КФУ. Тел.: (843) 231-53-46.
E-mail: lamberov@list.ru

Гильманов Х.Х. — д-р техн. наук, первый зам. генерального директора
ОАО «Нижнекамскнефтехим», гл. инженер. Тел.: (8555) 37-58-77

Дементьева Е.В. — канд. техн. наук, вед. инженер КФУ.
Тел.: (843) 231-53-46. E-mail: dementeva1982@list.ru

Кузьмина О.В. — соискатель, инженер КФУ. Тел.: (843) 231-53-46.
E-mail: olich-ka88@mail.ru