

УДК 66.097.3:661.531

Л. С. Ещенко, доктор технических наук, профессор (БГТУ);
А. Н. Гаврилюк, ассистент (БГТУ)

О ПРИЧИНАХ ДЕЗАКТИВАЦИИ НИКЕЛЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА КОНВЕРСИИ МЕТАНА В ПРОЦЕССЕ ЕГО ЭКСПЛУАТАЦИИ

Изложены результаты исследования химического, фазового составов, а также структуры образцов футеровочных материалов и никелевых катализаторов конверсии природного газа, применяемых в шахтном реакторе. Описан возможный механизм уноса никеля с поверхности катализатора, что явилось причиной уменьшения удельной активности катализатора.

The results of studies of the chemical, phase composition and structure of the samples of lining materials and conversion catalysts of natural gas used in the mine unit are outlined. Possible mechanism of nickel ablation from catalyst that caused the reduction of the specific active surface of the catalyst and consequently its activity is described.

Введение. Конверсия природного газа с целью получения водорода является каталитическим процессом. Наибольшей каталитической активностью в данных реакциях обладает никелевый катализатор, содержание никеля в котором колеблется от 3 до 40 мас. %. Основными производителями этих катализаторов являются фирмы «Tonce», «Sud-Chemie», «АЛВИГО» и др.

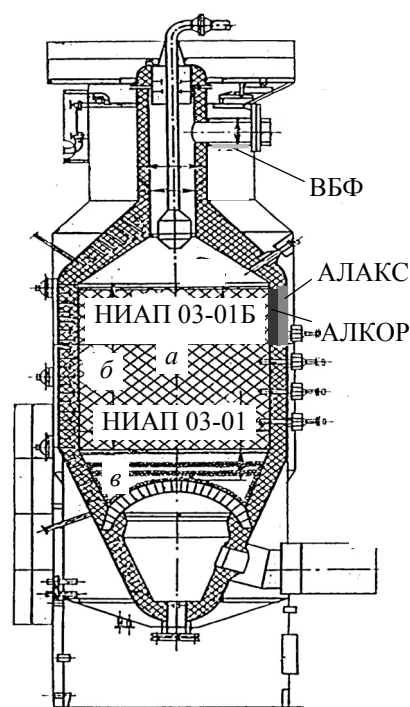
Получение никелевого катализатора осуществляют путем двух-, трех- и четырехкратного пропитывания носителя растворами солей никеля и промоторов. В качестве носителей применяют α - Al_2O_3 (корунд) или другие термически устойчивые материалы. Готовый катализатор прокаливают при 400°C для перевода солей никеля в оксиды.

Катализатор данного типа используется на ОАО «Гродно Азот» при производстве аммиака и метанола. В соответствии с плановой модернизацией ОАО «Гродно Азот» в цехе «Метанол» летом 2013 года была осуществлена плановая остановка производства с целью установки нового шахтного конвертора (рис. 1), что потребовало проведения дополнительных работ по футеровке аппарата и загрузке новой партии катализатора. В качестве последнего были выбраны катализаторы НИАП 03-01 и НИАП 03-01Б компании «АЛВИГО», отличающиеся своими геометрическими размерами. Катализатор НИАП 03-01Б имеет более крупные гранулы цилиндрической формы, которые загружаются только на самый верхний слой катализаторной корзины.

После запуска цеха была отмечена сравнительно низкая степень конверсии природного газа (95%), в результате чего содержание метана на выходе составляло 3,0–3,5 об. %. Это послужило причиной остановки производства и установления причин дезактивации никелевого катализатора.

Потеря активности у катализаторов может быть вызвана тремя основными причинами: термическая неустойчивость, рекристаллизация

активного компонента и отравление ядами, которыми для никелевого катализатора являются соединения кремния, серы и других.



Месторасположение катализатора в аппарате:
а – центр, *б* – периферия, *в* – яма

Рис. 1. Устройство шахтного конвертора

Задачами данной работы явились:

- исследование химического, фазового составов исходного и выгруженного из конвертора после остановки катализатора;
- определение содержания активного вещества – металлического никеля на поверхности носителя;
- определение состава футеровочных материалов «Алкор» и «Алак».

Ввиду того что активность катализатора – функция многих переменных, в частности его

химического и фазового составов, а также состава газовой фазы, то цель работы заключалась в определении причин низкой активности никелевого катализатора, которая была отмечена уже в первые часы работы.

Основная часть. При осмотре катализаторов, выгруженных из шахтного конвертора, было отмечено следующее:

1) изменение цвета поверхности гранул катализаторов НИАП 03-01Б в верхнем пристеночном слое и НИАП 03-01 в нижних пристеночных слоях;

2) прочное слипание и образование конгломератов гранул катализатора НИАП 03-01 в нижних пристеночных слоях;

3) неравномерность цвета гранул по слою катализатора.

Исследование химического, фазового составов, а также структуры образцов осуществляли путем привлечения современных установок: рентгеновского дифрактометра «D8 Advance» фирмы «Bruker» (США) и сканирующего электронного микроскопа JEOLJSM – 5610LV (Япония) с использованием системы электронного зондового энергодисперсионного рентгенофлуорисцентного анализа марки JED 22-01.

Обобщая и анализируя экспериментальные данные, полученные при комплексном исследовании образцов футеровки марок «Алак» и «Алкор» и катализаторов из различных частей аппарата, установлено следующее:

1) в футеровочных материалах «Алкор» и «Алак» отсутствуют соединения кремния;

2) отсутствие Ni на поверхности катализатора в верхнем слое аппарата;

3) наличие соединения алюмината кальция на поверхности гранул катализатора НИАП 03-01Б, находящихся в пристеночном верхнем слое катализатора (рис. 2);

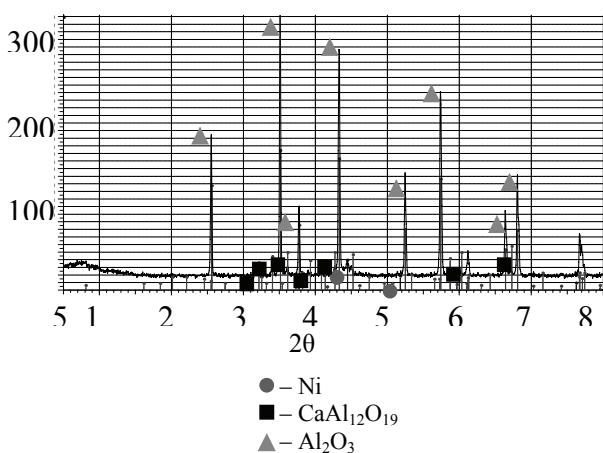
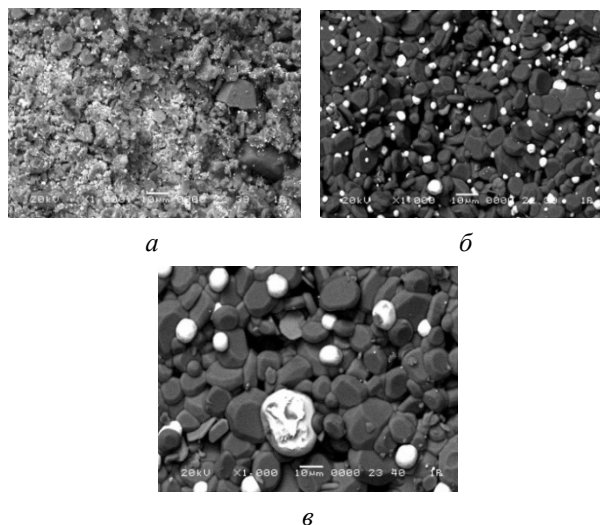


Рис. 2. Рентгенограмма соскреба слоя с поверхности катализатора НИАП 03-01Б после его выгрузки (периферия)

4) укрупнение кристаллитов никеля на поверхности гранул, расположенных в нижнем слое катализатора (рис. 3);



Месторасположение катализатора в конверторе:
а – центр, б – периферия, в – яма

Рис. 3. Микрофотографии исследуемой поверхности катализатора НИАП 03-01

5) наличие кремния на поверхности гранул катализатора. Кроме того, соединения кремния в больших количествах присутствуют и в других объектах системы: отложения на внешней стороне реакционных труб трубчатой печи и на поверхности среднетемпературного катализатора конверсии CO, что служит основанием для предположения об уносе никеля с поверхности катализатора.

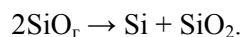
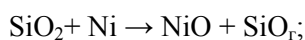
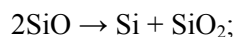
Обосновать причину уноса элементарного металлического никеля с поверхности катализатора даже в области высоких температур (1000–1300°C) не представляется возможным, поскольку такое явление, как унос металлического никеля с гранцентрированной кубической решеткой, в литературе не обнаружено. Поскольку факт уноса установлен, то его объяснение может быть связано либо с тем, что температура в слое катализатора превысила 1450°C и металлический никель перешел в расплавленное состояние, а затем в результате испарения перешел и в газовую фазу, или с наличием в системе какого-то вещества, которое образует с никелем, находящимся в чрезвычайно активном состоянии, летучее соединение, удаляющееся с поверхности катализатора в газовую фазу.

Известно [1], что никель, как и металлы VIII группы, обнаруживают ярко выраженную склонность к образованию сплавов. Элементы VIII группы, в частности никель, образуют с рядом неметаллов (в первую очередь В, С, Si, Р) многочисленные соединения и обычно постоянного состава. Так, никель взаимодействует

с кремнием с образованием обширного класса соединений, называемых силицидами [1–4]. С увеличением количества атомов Si в фазе силицидов наблюдается переход от одномерных к двумерным и трехмерным образованиям из атомов кремния. Низшие силициды имеют металлические структуры, при этом атомы кремния изолированы.

Особый интерес вызывает наличие кремния в системе, так как оно недопустимо. В первую очередь это связано с тем, что кислородные соединения кремния являются источником образования при температурах выше 1000°C газообразного монооксида кремния [5]. Известно, что газообразные кислородные соединения, в частности кремния, часто представляют ненасыщенные, очень реакционноспособные частицы, которые способны энергично реагировать с другими твердыми или жидкими веществами.

В связи с этим можно полагать, что образовавшийся при 1000–1200°C монооксид кремния адсорбируется на кристаллитах никеля, при этом протекают реакции диспропорционирования, например:



Образовавшийся Si реагирует с высокоактивным элементарным никелем с образованием, в зависимости от температуры и эквивалентного соотношения элементов, инконгруэнтно плавящихся соединений, представленных в таблице. Наличие расплава на поверхности катализатора может быть причиной уноса никеля с поверхности гранул.

Температуры плавления соединений Ni с Si [3]

Номер п/п	Состав соединения	Температура плавления, °C
1	Ni ₃ Si	1162
2	Ni ₂ Si ₂	1255
3	Ni ₂ Si	1290
4	Ni ₃ Si ₂	845
5	NiSi	995
6	NiSi ₂	1000

Известно [3], что даже самые тугоплавкие вещества, испаряясь, переходят в газообразное состояние. При этом происходят химические явления диссоциации и ассоциации и процесс испарения оказывается достаточно сложным. Имеется ряд данных по испарению оксидов металлов, которое заключается в переходе в газооб-

разную фазу самих оксидов или их продуктов полного или частичного распада. Показано [3], что в парах над оксидами ряда металлов присутствуют газовые молекулы Me_xO_y, пары металлов, кислород (молекулярный и атомарный), полимерные газообразные молекулы и др. Из цикла работ по изучению испарения оксидов щелочноземельных элементов III–VI групп периодической системы следует, что если пар содержит газовые молекулы, то летучесть будет больше, чем та, которая должна быть согласно расчетам при условии, что во время испарения происходит разложение на свободные атомы. Поведение плава силицидов может быть полностью описано только при наличии ряда экспериментальных данных и энергетических характеристик газообразных силицидов, т. е. энергии, требуемой для разрыва молекулы на отдельные атомы, в частности никеля и кремния, что позволило бы произвести различные термодинамические расчеты наиболее вероятно протекающих процессов. Из-за отсутствия на данном этапе исследования таких расчетов можно только предполагать о тех процессах, которые происходят на поверхности гранул катализатора и в шахтном конверторе.

Тот факт, что максимальная степень уноса характерна для пристеночных верхних слоев, можно объяснить гидродинамикой процесса, т. е. распределением газового потока по объему шахтного конвертора и различным температурным режимом, влияющим на протекание реакций диспропорционирования кислородсодержащих соединений кремния и взаимодействия Ni с Si.

Таким образом, изложенный выше вариант объяснения причины уноса никеля с поверхности гранул НИАП 03-01Б базируется на экспериментальных данных, согласно которым соединения кремния обнаружены в составе катализатора основного слоя, в больших количествах в материалах с внешней стороны реакционных труб, в слое пыли на катализаторе СТК.

Принимая во внимание возможность протекания вышеописанных процессов, можно объяснить «слипание» гранул катализатора за счет того, что образовавшееся при испарении плава силицидов парообразное вещество, содержащееся в газовой фазе в связанной форме или как индивидуальное, адсорбируется на поверхности гранул катализатора и в результате фазовых переходов пар – жидкость – твердое, зависящих от температурного режима, может способствовать твердофазному взаимодействию соприкасающихся гранул катализатора. Монооксид кремния также может адсорбироваться на поверхности гранул катализатора и находиться в различных формах в зависимости от температуры гранул и состава газовой фазы.

Описанный предполагаемый механизм уноса никеля с поверхности гранул катализатора объясняет ряд наблюдаемых явлений, имеющих место в шахтном конвертере. Так, наличие никеля на стенках футеровки шахтного конвертера подтверждается данными электронной микроскопии и рентгенофазового анализа, при этом никель может находиться в форме оксида. С этих позиций, по всей вероятности, можно объяснить и укрупнение кристаллитов никеля на поверхности гранул, имеющих сравнительно более низкую температуру, чем гранулы верхних слоев катализатора. Как следует из данных электронной микроскопии, в нижних слоях на поверхности катализатора присутствуют более крупные кристаллиты по сравнению с кристаллитами никеля на поверхности катализатора в верхних слоях. Очевидно, что парообразный никель, адсорбирующийся на поверхности кристаллитов никеля, способен к фазовому переходу пар – сплав – кристаллит, обусловленному температурным режимом в слое катализатора.

Укрупнение кристаллитов никеля на поверхности корунда может происходить как параллельно описанному явлению, так и самостоятельно следующим образом. Кристаллиты никеля на поверхности гранул, расположенных в верхних слоях, где температура выше, формируются преимущественно в результате восстановления оксида никеля, образующегося при разложении нитрата никеля, равномерно распределенного на пропитанном носителе. В слоях катализатора, расположенных в нижней части шахтного конвертера, температура и гидродинамические условия отличаются от температуры и гидродинамики верхних слоев. Именно для нижних слоев наиболее характерно образование шпинелей и последующее их превращение в NiO и затем в металлический никель. Кроме того, возможно образование шпинелей сложного типа, например $\text{NiO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{NiAl}_2\text{O}_4$. При этом образование шпинелей может быть локальным. Следовательно, источниками для роста кристаллитов никеля в восстановительной среде могут быть не только оксид никеля, но и шпинели, расположение кото-

рых нельзя считать равномерным. В этом случае могут образоваться достаточно крупные кристаллиты никеля.

Наличие в небольшом количестве соединений кальция на поверхности белых гранул катализатора, по-видимому, связано с попаданием на поверхность катализатора пыли с футеровки, содержащей алюминат кальция. Данное явление характерно только для верхнего слоя катализатора, в других образцах катализатора соединения кальция не обнаружены.

Заключение. Установлено, что причиной низкой активности катализатора НИАП 03-01 является уменьшение удельной поверхности активного компонента (никеля) за счет его уноса. Унос никеля с поверхности верхних слоев катализатора мог произойти в результате наличия в системе соединений кремния, явившихся основой образования на поверхности гранул катализатора инконгруэнтно плавящихся в интервале температур 1000–1290°C соединений Ni_xSi_y , послуживших источником парообразного никеля или его соединений с кремнием, уносимых с поверхности гранул.

Литература

1. Реми Г. Курс неорганической химии. М.: Издательство иностранной литературы, 1966. 833 с.
2. Соколовская Е. М., Гузей Л. С. Металлохимия М.: Московский университет, 1986. 264 с.
3. Торопов Н. А., Барзаковский В. П. Высокотемпературная химия силикатных и других окисных систем. М.: Академия наук СССР, 1966. 256 с.
4. Куколев Г. В. Химия кремния и физическая химия силикатов. М.: Высшая школа, 1966. 464 с.
5. Денисов Д. Е., Жидков А. Б. Огнеупорные футеровки, контактирующие с технологической средой в различных установках нефтепереработки и нефтехимии // Химическая техника. 2011. № 2. С. 18–22.

Поступила 03.03.2014