

Б. И. Фарманов, А. Т. Дадаходжаев,  
Х. Ч. Мирзакулов, Д. М. Мингбаева

(Ташкентский химико-технологический институт, г. Ташкент)

## ТЕХНОЛОГИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ ПЕРВИЧНОГО РЕФОРМИНГА ПРИРОДНОГО ГАЗА

Основным методом промышленного производства технологического газа для синтеза аммиака являются паровая и паровоздушная конверсия природного газа в трубчатых печах и шахтных конверторах. Трубчатые печи заполняют никелевым катализатором. Процесс протекает при температурах 600-850°C, тепло к реакционным трубкам подводится из межтрубного пространства, где сжигается топливный природный газ. Процесс проводят под давлением 38 – 40 атм. В трубки поступает парогазовая смесь при соотношении пар:газ = (3,5÷4):1 и на катализаторе протекает реакция риформинга природного газа



Температура газовой смеси на выходе из трубок 800-850°C, остаточное содержание метана 8-10 %.

Газовая смесь после трубчатой печи поступает в шахтный конвертор, где протекает парокислородовоздушная автотермическая конверсия остаточного метана. Для процесса конверсии природного газа в трубчатой печи и шахтном конверторе выпускаются нанесенные катализаторы. Катализаторы конверсии углеводородных газов разделяют на две основные группы: для первичного риформинга – эндотермический, протекающий в трубчатых печах и автотермический риформинг в шахтных конверторах.

Смешанные катализаторы имеют в своем составе 23-26 % NiO, что в 2-3 раза больше, чем в катализаторах нанесенного типа. Смешанные катализаторы теряют прочность при нагревании на воздухе выше 800°C. Из-за высокого содержания никеля и метода его внесения смешанные катализаторы в большей степени теряют прочность при восстановлении. Связывание никеля в малоактивную форму может происходить как при приготовлении, так и при эксплуатации. Ввиду указанных недостатков средняя продолжительность работы смешанных катализаторов редко превышает 3 года. Поэтому к настоящему времени все основные зарубежные фирмы используют для процессов конверсии углеводородных газов, нанесенные катализаторы.

Разработана технология производства нанесенного никелевого катализатора первичного риформинга углеводородов под маркой ЧКР-3-06. Катализатор готовился методом пропитки азотнокислым

никелем носителя, состоящего из оксида алюминия с добавлением 4-5% оксида кальция.

Носитель готовится из глинозема, древесной муки, азотной кислоты с добавкой связующего раствора –  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  из расчета содержания 3-5%  $\text{CaO}$  в готовом носителе.

Носитель провяливали, сушили при температуре 100-130°C и прокаливали при температуре 1300-1360°C с постепенным подъемом температуры. Носитель пропитывали смешанным раствором  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  при соотношении 3:1. Концентрация  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  в пропиточном растворе 480 г/дм<sup>3</sup>. В пропиточный раствор добавляли связующий раствор из расчета 0,3%  $\text{CaO}$  в пропиточном растворе. Разработанный катализатор содержит 8,6-12,0%  $\text{Ni}_2\text{O}$  в зависимости от влагоемкости и числа пропиток носителя.

Активность определяли при температурах 500 и 700°C в течение 7 часов, отбирая каждый час пробу конвертированного газа на анализ. Приготовленные катализаторы обеспечивают степень конверсии в среднем 63% при 500°C, 93% при 700°C и 99,4-99,5% при 800°C. Сравнение активности катализатора ЧКР-3-06 показывает, что он не уступает катализаторами зарубежных фирм по активности первичного реформинга природного газа.

В таблице представлены сравнительные характеристики катализатора, полученного по разработанному способу.

**Таблица - Физико-химические характеристики катализатора первичного реформинга природного газа ЧКР-3-06**

Наименование показателей	Катализатор ЧКР-3-06
1. Влагоемкость носителя, %	17 ÷ 18,5
2. Механическая прочность, МПа	18
3. Массовая доля $\text{NiO}$ , %	10,5 ± 1,5
4. Массовая доля $\text{CaO}$ , %	4±1
5. Массовая доля $\text{Al}_2\text{O}_3$ , %	82÷85,5
6 * Активность – объемная доля остаточного метана, % (не более)	
500°C	37,0
700°C	8,0

Таким образом, проведенные исследования показали возможность получения эффективного нанесенного катализатора реформинга природного газа на основе носителя, состоящего из оксида алюминия с добавлением 4-5% оксида кальция.