

Достижения в производстве синтез-газа

П. ван ден Оостеркамп, Э. Вагнер, Дж. Росс

ПОЛ ВАН ДЕН ООСТЕРКАМП — менеджер по технологии фирмы «Technip Bevelux B.V.», Нидерланды.

ЭРИК ВАГНЕР — доктор философии, менеджер по технологии фирмы «Technip USA», США.

ДЖУЛИАН РОСС — профессор кафедры промышленной химии Университета г. Лимерик, Ирландия.

Синтез-газ (смесь H_2 и CO) служит исходным сырьем для производства многих химических и нефтехимических продуктов (метанол и другие оксигенаты, продукты синтеза Фишера—Тропша), а также используется для восстановления железной руды [1] (рис. 1, табл.1).

Что касается промышленного потребления CO , то наибольшее его количество расходуется для получения метанола (более 50%), продуктов оксосинтеза (15%) и

уксусной кислоты (10—15%). В небольших количествах CO используется в производстве гербицидов и фармацевтических препаратов.

Преобладающим сырьем для производства синтез-газа по-прежнему остаются природный газ и легкие углеводороды (попутный газ или прямой бензин) [2]. Основным методом переработки природного газа является паровая конверсия метана (после парциального окисления метана

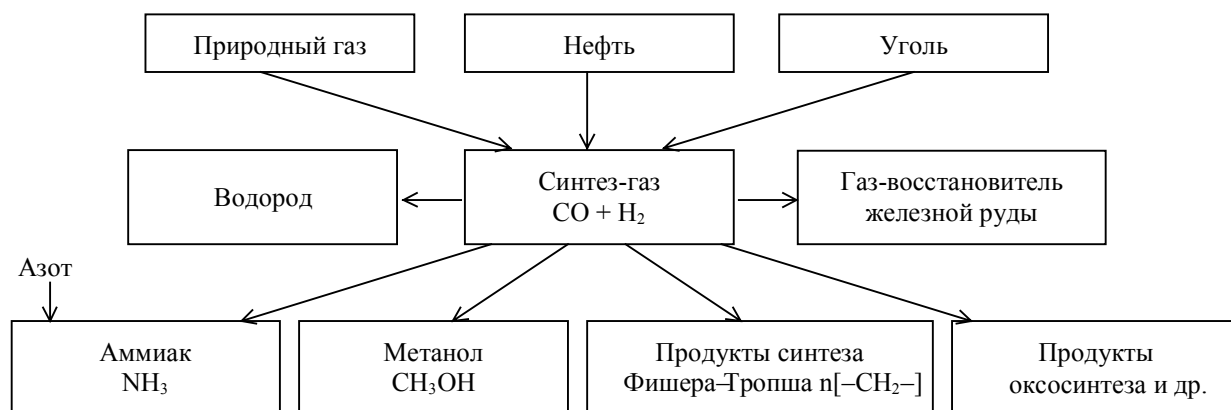


Рис. 1. Источники получения синтез-газа и основные направления его использования

Таблица 1

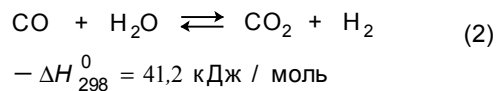
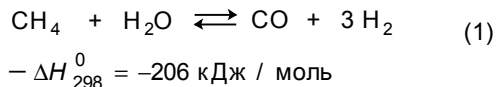
Потребность в синтез-газе для мирового производства основных нефтехимических продуктов [1]

Продукт	Требуемое соотношение H_2/CO , моль/моль	Объем производства, т/год	Потребность в синтез-газе, $m^3/ч$ (н.у.)
Метанол	2:1	160000—1275000	48000—1900000
Уксусная кислота	0:1	275000—545000	18000—36000
Уксусный ангидрид	0:1	90000	3500
Продукты оксосинтеза	2:1	115000—275000	12000—25000
Фосген	0:1	45000—160000*	3500—12000
Муравьиная кислота	0:1	45000	3500
Метилформиат	0:1	9000	600
Пропионовая кислота	0:1	45000—68000	2400—3500
Метилметакрилат	1:1	45000	4700
1,4-Бутандиол	2:1	45000	4700

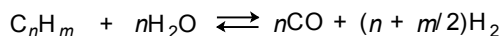
* Мощности предприятий, производящих 4,4'-дифенилметандиизоцианат и толуиленидиизоцианат (продукты фосгенирования соответствующих диаминов)

кислородом и автотермического риформинга, который представляет собой комбинацию парциального окисления и паровой конверсии).

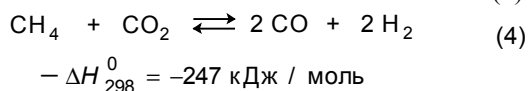
Процесс паровой конверсии метана обычно описывается следующими равновесиями:



Высшие углеводороды реагируют аналогично (суммарно с эндотермическим эффектом):



При замене части пара на CO_2 , наряду с паровой конверсией, осуществляется углекислотная конверсия метана, приводящая к получению синтез-газа с пониженным соотношением H_2/CO :



Состав продуктов на выходе из риформера обычно очень близок к равновесному и может быть предсказан, исходя из следующих параметров: а) температуры на выходе из установки, б) мольных соотношений пар/углерод и $\text{CO}_2/\text{углерод}$ и в) давления. В качестве примера на рис. 2 приведен равновесный выход продуктов, достигаемый при различных условиях проведения процесса.

Другой важный технологический аспект связан с протеканием побочных реакций образования углерода, которые могут иметь место при подаче недостаточного количества водяного пара в установку риформинга. Коксообразование первоначально дезактивирует катализатор (никелевый), затем вызывает разрушение его гранул, что в свою очередь приводит к частичной или полной блокировке реакционного потока в слое катализатора, который заполняет трубное пространство. В результате возникают участки локального перегрева. Кроме того, неравномерное распределение потока в

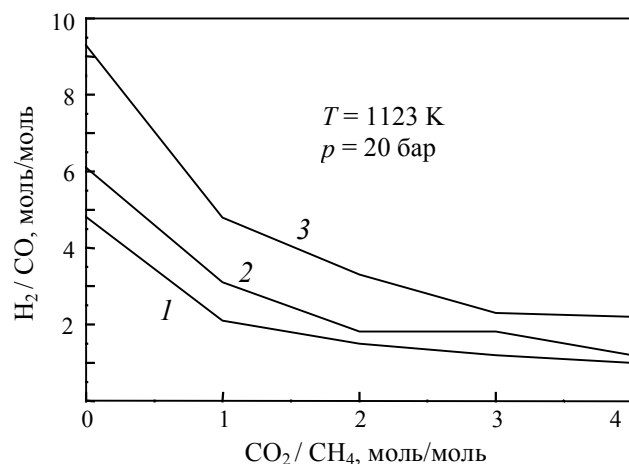


Рис. 2. Зависимость равновесного соотношения H_2/CO в продуктах конверсии метана от мольного соотношения CO_2/CH_4 в сырье [3]:

1 — $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 2$, 2 — $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 4$, 3 — $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 8$.

слое катализатора может усугубить ситуацию с перегревом в трубном пространстве установки риформинга.

В связи с этим было бы целесообразно осуществлять процесс паровой конверсии метана на незауглероживаемом катализаторе, что особенно актуально при получении CO и синтез-газа с низким соотношением H_2/CO . В последнем случае тенденция к образованию углерода гораздо выше вследствие более низкого отношения пар/углерод.

Начиная с 1994 г. фирма «Technip Benelux B. V.» совместно с Университетом г. Лимерик (Ирландия) проводят исследования по созданию нового катализатора на основе платиновых металлов, нанесенных на диоксид циркония [4]. В настоящее время работа продолжается совместно с фирмами, занимающимися производством катализаторов и их испытаниями. Мы остановимся здесь на технологических аспектах паровой и углекислотной конверсии метана и теоретических вопросах коксообразования, а также обсудим результаты экспериментальных, инженерных и экономических исследований.

Паровая и углекислотная конверсия метана. Технологические аспекты.

На рис. 3 показаны принципиальные технологические схемы конверсии метана с паром для получения водорода и комбинированного парового/углекислотного риформинга для производства синтез-газа. Прежде всего отметим, что исходное сырье — природный газ или легкие углеводороды — обычно содержит сернистые компоненты, которые должны быть удалены для предотвращения отравления катализатора конверсии.

Установка риформинга обычно включает от 40 до 400 трубок (длина 6—12 м, диаметр 70—160 мм, толщина стенок 10—20 мм), которые установлены вертикально в прямоугольной печи. Трубки заполняются катализатором, обычно формованным в виде небольших цилиндров или колец Рашига. Реактор обогревается горелками, которые могут размещаться внизу, сбоку или сверху печи. Топливо сжигается в радиационной секции печи. Отходящие дымовые газы (после обогрева реактора), проходят через конвекционную секцию, где охлаждаются за счет отдачи тепла жидкостным и паровым потокам, включая пар, необходимый для реакции, исходный водяной поток и потоки для производства пара.

Дальнейший технологический маршрут синтез-газа зависит от выбранного процесса его вторичной переработки (получение H_2 , CO , оксосинтез, синтез аммиака и т.д.). Для получения водорода газ направляют в реактор конверсии водяного газа и поглотительный реактор переменного давления (см. рис. 3а). Если требуется получить CO , то используется технологическая схема, включающая секцию удаления CO_2 и установку низкотемпературного разделения (так называемый «холодный ящик»). Выделяемый диоксид углерода повторно используется в процессе риформинга. Если в этом случае желательно также получить H_2 в качестве продукта, то установку снабжают блоком PSA (Pressure-Swing Adsorption) (см. рис. 3б).

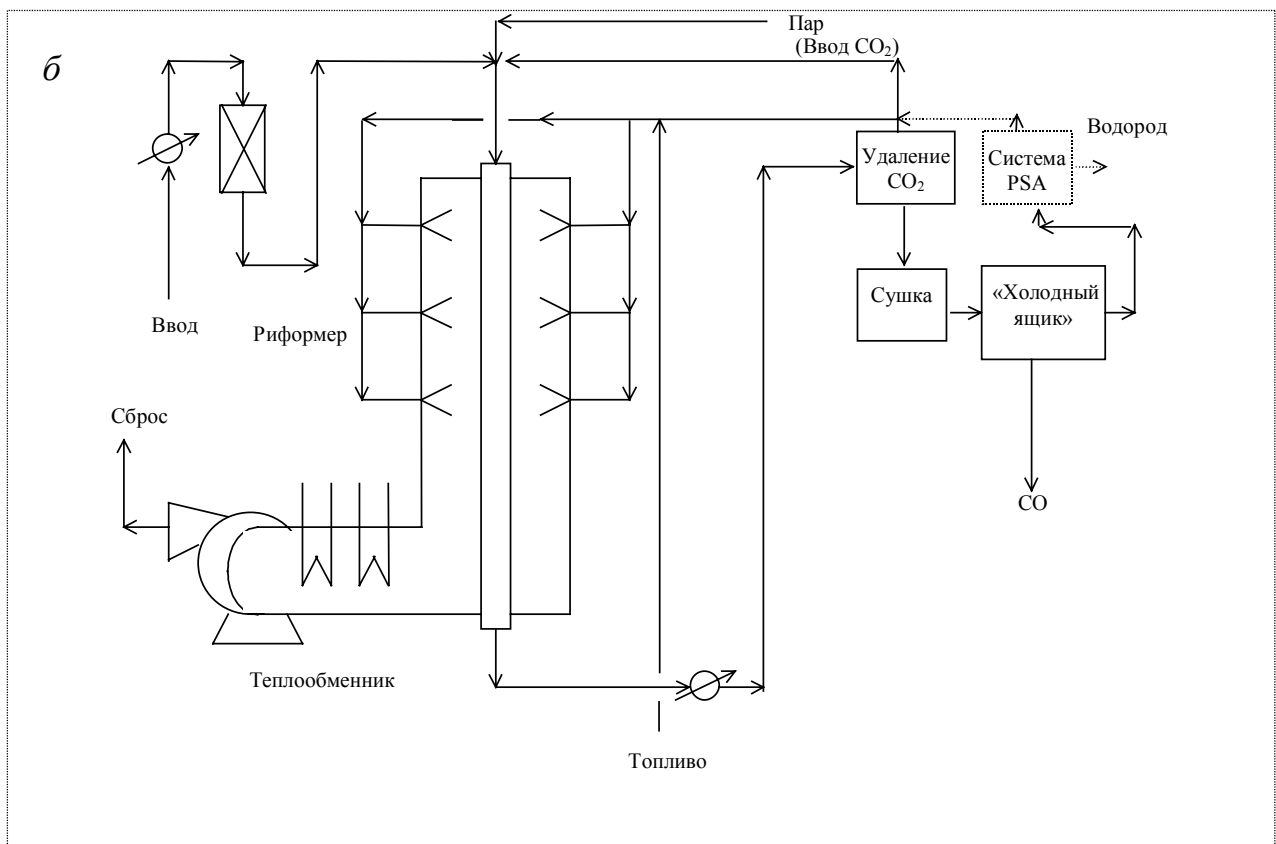
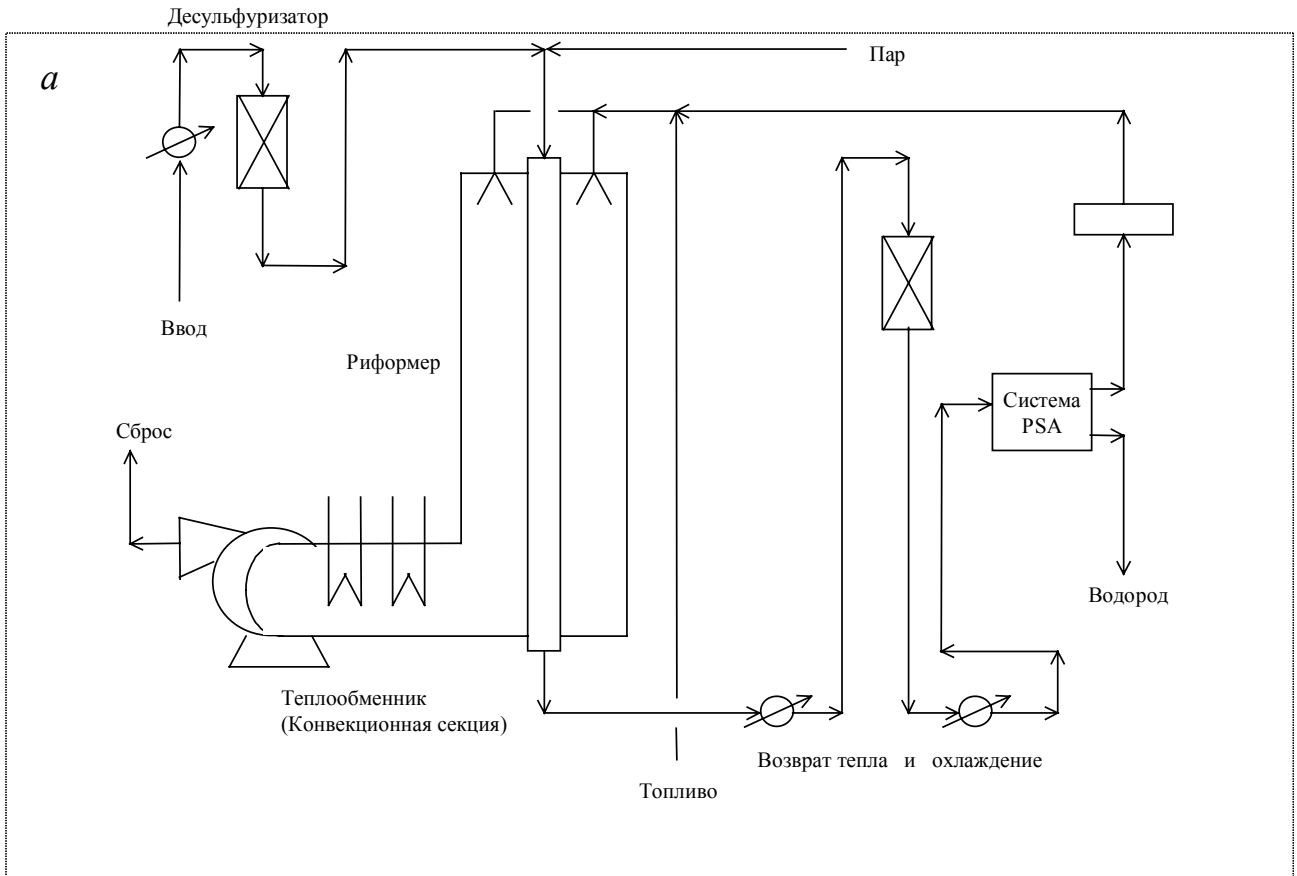


Рис. 3. Технологическая схема установки конверсии метана с водяным паром для получения водорода (конфигурация с верхним обогревом) (а) и для получения CO + H₂ (конфигурация с боковым обогревом) (б)

Для получения СО или синтез-газа с низким соотношением H_2/CO благоприятны следующие факторы:

- низкое соотношение пар/углерод;
- высокая температура на выходе из установки риформинга, требующая специальной конструкции выпуска;
- интенсивный тепловой поток.

Низкое соотношение пар/углерод вызывает смещение равновесия конверсии водяного газа (2) в сторону СО и H_2O , что позволяет уменьшить размеры установки для удаления образующегося CO_2 и рециркуляционного компрессора для CO_2 .

При более высоких соотношениях пар/углерод глубина превращения метана снижается при постоянной температуре на выходе процесса. Таким образом, для достижения конверсии метана более 96% следует повышать температуру на выходе из установки риформинга.

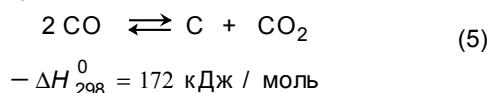
На предприятиях по производству СО или синтез-газа температура на выходе процесса обычно поддерживается между 900 и 960 °С. Такие жесткие условия требуют специальной конструкции системы выпуска. Обычные спиральные трубы не могут быть использованы из-за образования углеродных отложений. Фирма «Тешпир» разработала собственную выпускную систему с прямыми «холодными» соединительными трубами, связанными с холодным коллектором.

Тепловой поток, подводимый к трубкам с катализатором, — главный фактор, определяющий размер установки риформинга и, соответственно, капиталовложения. В установках SMR для получения как H_2 , так и $CO+H_2$ или СО обеспечивается тепловой поток интенсивностью 75000 ккал/($m^2 \cdot ч$) и выше.

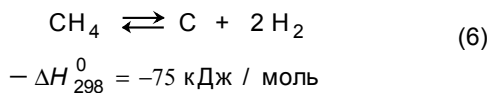
Образование углерода и кинетика этого процесса в конверсии метана

При паровой конверсии метана образование углерода может происходить по нескольким маршрутам:

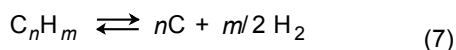
реакция Будуара



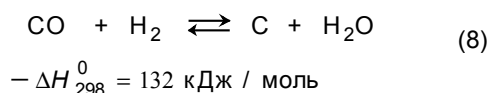
крекинг метана



крекинг высших углеводородов



восстановление СО



Коксообразование зависит от условий процесса и скорости его протекания, а также от конструкции установки риформинга [5]. Было показано [3], что измеренные константы равновесия реакций (5)—(8) не соответствуют термодинамическим величинам, полученным в

предположении образования графитного углерода. Что касается влияния фактора конструкции реактора, то морфология углеродных отложений на катализаторе такова, что возможна работа установки риформинга без коксообразования, хотя теоретически углерод должен образовываться.

Более того, оказалось, что константы равновесия реакций (5)—(8) зависят от состава катализатора.

Так, реакция крекинга метана (6) при 645 °С характеризуется следующими константами равновесия:

$$K_6 = 4,0 \text{ бар на графите (рассчитано)}$$

$$K_6 = 3,3 \text{ бар на Ni-катализаторе (измерено)}$$

$$K_6 (\text{Pt-катализатор}) \ll K_6 (\text{Ni-катализатор})$$

При исследовании процесса коксообразования важно принимать во внимание кинетику всей реакции. В общем случае для описания каталитической реакции необходимо учитывать протекание следующих стадий: диффузию реагентов из газовой фазы в поры катализатора; собственно реакцию (в нашем примере — реакция метана с водяным паром и конверсия синтез-газа) в порах катализатора; диффузию продуктов из пор катализатора в объем.

Отметим, что по кинетике процессов паровой конверсии проведены широкие исследования и получен целый ряд кинетических уравнений [6].

Для моделирования процесса на установке паровой конверсии необходимы уравнения, описывающие истинные скорости реакции в следующем виде:

$$\text{Истинная скорость} = \frac{\text{Кинетическое выражение} \times \text{характеристика движущей силы}}{\text{Характеристика адсорбции}}$$

Истинная скорость измеряется в лабораторном процессе, не осложненном диффузией, с использованием мелких частиц катализатора. Для каждого конкретного катализатора испытания в реакторе дают достаточную информацию для определения зависящих от температуры коэффициентов в кинетическом уравнении истинной скорости реакции. При переходе к производственному процессу, т.е. к условиям, когда мелкие частицы катализатора, не создающие диффузионных ограничений, не могут использоваться в крупных установках (в противном случае требуется создание чрезвычайно больших перепадов давления), необходимо учитывать влияние диффузионных ограничений на промышленные катализаторы.

Тогда

$$\text{Фактическая скорость} = \text{истинная скорость} \times \text{фактор эффективности}$$

Фактор эффективности — это общий коэффициент для собственной скорости реакции, который учитывает существенные диффузионные ограничения, возникающие в промышленных установках риформинга. Факторы эффективности промышленных катализаторов на основе никеля для паровой конверсии метана и реакции синтез-газа имеют величину порядка 0,02. Это означает, что фактическая скорость реакции, измеряемая по концентрации реагентов в промышленной установке, обычно составляет всего несколько процентов от скорости,

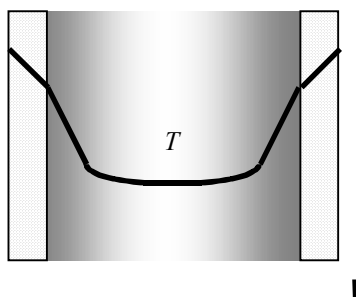


Рис. 4. Температурный профиль в реакторе (в трубке) с катализатором

достигаемой в лабораторном процессе при тех же условиях, но с очень малыми частицами катализатора.

Физический смысл столь низкого фактора эффективности состоит в том, что скорость химической реакции, протекающей внутри пор катализатора, гораздо выше, чем скорость, с которой компоненты реакции проникают в поры катализатора и покидают их. Это означает, что состав газовой смеси внутри пор может быть равновесным, в то время как в объеме он весьма далек от равновесного. Следовательно, при исследовании процесса коксообразования и возможности его протекания необходимо знать как обычный состав газа, так и равновесный состав.

Ранее отмечалось, что в установке парового риформинга процесс контролируется тепловым потоком и теплопередачей, а не кинетикой реакции. Другими словами, если конфигурация теплообменной поверхности установки риформинга задана определенным числом и размером трубок, обеспечивающими желаемый профиль теплового потока, то соответствующим образом должен быть подобран объем катализатора в трубках для достижения желаемой глубины превращений.

В правильно сконструированной установке риформинга, несмотря на хорошие характеристики теплопереноса, тепловые потоки настолько высоки, что всегда существует значительный перепад температур в тонком слое катализатора за счет разности температур внутренней стенки установки риформинга и объема газа (рис. 4). Это является дополнительным аргументом в пользу возможности закоксовывания катализатора в условиях промышленного риформинга.

Пример. Чтобы оценить потенциальную возможность образования углерода, важно иметь строгую компьютерную модель, учитывающую кинетику процесса в реакторе и теплопередачи в печи сжигания. Модели процессов в реакторе и в печи сжигания должны быть взаимосвязаны, чтобы можно было точно рассчитать профили состава, давления и температуры процесса, которые являются результатом, обусловленным сложным взаимодействием между кинетикой реакции и теплопередачей.

В табл. 2 приведен состав смеси в установке паровой конверсии метана, работающей при соотношении пар/углерод 1,5 с полной рециркуляцией CO_2 в зоне, расположенной ниже трубки установки риформинга.

Внутри пор катализатора состав газовой смеси соответствует равновесному составу. Величины $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}^2$ и $p_{\text{H}_2}^2/p_{\text{CH}_4}$ в объемной фазе и для равновесия больше

Состав газовой смеси в установке паровой конверсии метана (645 °C)

Компонент	Парциальное давление, бар	
	в объеме	в равновесии
CH_4	6,910	6,839
CO	0,746	0,766
CO_2	2,579	2,588
H_2	5,889	6,029
H_2O	10,191	10,092
Всего	26,315	26,314
$p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}^2$	4,640 (бар ⁻¹)	4,407 (бар ⁻¹)
$p_{\text{H}_2}^2/p_{\text{CH}_4}$	5,019	5,315

измеренных констант K_5 и K_6 (для реакции на Ni-катализаторе):

$$(p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}^2 = 4,64)_{\text{объем.}} > (p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}^2 = 4,41)_{\text{равн.}} > K_5 = 2,3 \text{ бар}^{-1} \text{ при } 645 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$(p_{\text{H}_2}^2/p_{\text{CH}_4} = 5,32)_{\text{равн.}} > (p_{\text{H}_2}^2/p_{\text{CH}_4} = 5,02)_{\text{объем.}} > K_6 = 3,3 \text{ бар при } 645 \text{ }^\circ\text{C}$$

Это означает, что при данной температуре углерод не будет образовываться ни в объемной фазе, ни в порах катализатора. Однако анализ констант равновесия при температуре стенки установки (744 °C) показал, что углерод может образовываться по реакции крекинга метана (6) (но не по реакции Будуара 5):

$$(p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}^2 = 4,64)_{\text{объем.}} > (p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}^2 = 4,41)_{\text{равн.}} > K_5 = 0,3 \text{ бар}^{-1} \text{ при } 744 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$K_6 = 12,1 \text{ бар при } 744 \text{ }^\circ\text{C} >$$

$$> (p_{\text{H}_2}^2/p_{\text{CH}_4} = 5,32)_{\text{равн.}} > (p_{\text{H}_2}^2/p_{\text{CH}_4} = 5,02)_{\text{объем.}}$$

Из этих соотношений следует, что при данной конфигурации теплообменной поверхности существует потенциальная возможность образования углерода за счет крекинга метана на внутренней стенке установки риформинга. Кинетические уравнения для реакций (5)—(8) показывают, что хотя углерод и образуется по реакции (6), кокс будет «сниматься» водяным паром и CO_2 (реакции 5 и 8), так что в конечном счете углеотложения не будет. Однако при снижении в исходном сырье соотношения пар/углеводород появится участок, на котором будет происходить накопление углерода, поскольку скорость коксообразования по реакции (6) окажется выше, чем общая скорость «снятия» кокса по реакциям (5) и (8). Для таких жестких условий конверсии обычно применяемые никелевые катализаторы непригодны.

Катализаторы паровой конверсии метана

Для паровой конверсии метана, как правило, используется катализатор с высоким содержанием никеля (до 20% Ni в виде NiO), промотированный и нанесенный на α -оксид алюминия. Катализаторы на основе никеля производятся в различных формах и все они сохраняют механическую прочность при допустимом перепаде давления [7]. Однако в условиях, благоприятствующих получению синтез-газа с низким соотношением H_2/CO , коксообразование более вероятно, поэтому катализатор паровой конверсии с высоким содержанием никеля не может быть использован.

Одним из подходов к решению данной проблемы является проведение пассивированного серой процесса паровой конверсии [8]. Этот процесс реализует идею «контроля ансамблей» путем постоянного добавления серы, которая блокирует активные центры коксообразования при сохранении активных центров паровой конверсии метана. Такой процесс требует тщательной дозировки сернистых компонентов и постоянного контроля за выполнением ими своих функций.

Наш подход основан на использовании катализаторов, содержащих благородные металлы, которые характеризуются низкой закоксовываемостью.

Разработка нового катализатора для конверсии метана

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве активных компонентов для приготовления катализатора были выбраны металлы (включая Pt, Pd, Ir, Ni, Rh и Ph), которые комбинировали с носителями α - Al_2O_3 , TiO_2 и ZrO_2 . Метод приготовления включает следующие стадии [9, 10]:

- прокаливание носителя (предшественников);
- нанесение благородных металлов путем пропитки носителя раствором соли металла;
- прокаливание катализатора.

При использовании некоторых носителей, в частности ZrO_2 , в катализатор вводили промотеры. Так, с учетом термической стабильности оксида циркония полез-

ными оказались добавки Y_2O_3 и La_2O_3 [11]. Носитель ZrO_2 , использованный в наших экспериментах, готовили из экструдатов $Zr(OH)_4$ (партия XZ0706/3 производства «MEL Chemicals Ltd.»).

Предварительно был проведен скрининг катализаторов (в университете г. Лимерик). Скрининговые опыты выполняли на установке с проточным микрореактором, снабженной аналитическим газовым хроматографом. Оценивали работоспособность катализаторов (как правило, 50 мг катализатора разбавляли инертным материалом) в интервале температур 550—800 °C, при объемных скоростях общего потока 28000—35000 ч⁻¹ и атмосферном давлении. Подробная методика каталитических испытаний опубликована в [10].

На основе данных скрининговых экспериментов как самый перспективный был выбран катализатор Pt/ZrO₂. Последующие исследования его эффективности проводились с одним из наших заказчиков.

Катализатор Pt/ZrO₂ исследовали в условиях смешанной паровой/углекислотной конверсии. Процесс осуществляли в проточном реакторе, изготовленном из специального сплава Инколой и помещенном в печь с трехзонным профилем температуры. Условия проведения реакции: 550—850 °C, давление до 17 бар, объемные скорости от 1000 до 2000 ч⁻¹, соотношение CO_2/CH_4 от 1,0 до 3,0, соотношение пар/метан от 0,25 до 1,6.

В этих экспериментах производительность катализатора Pt/ZrO₂ сравнивали с производительностью промышленных катализаторов на основе никеля.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Скрининговые эксперименты с использованием ряда каталитических систем показали, что платиновый катализатор, нанесенный на диоксид циркония, в ходе работы дезактивируется гораздо меньше, чем катализаторы на основе никеля [10]. Поэтому было проведено подробное изучение поведения платины как активного компонента катализатора риформинга с последующим сравнением результатов, полученных для Pt/ZrO₂, с данными для платины на других носителях, а также с данными для некоторых других благородных металлов, нанесенных на ZrO_2 . На рис. 5 представлены результа-

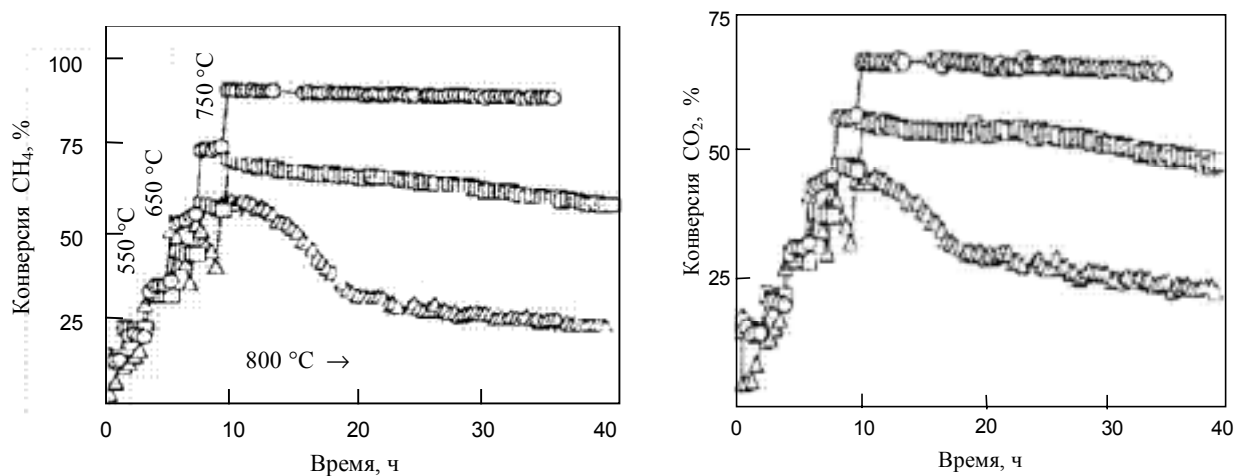


Рис. 5. Изменение во времени конверсии метана (а) и CO_2 (б) при разных температурах на нанесенных платиновых катализаторах (1% масс. Pt).

Носители: Al_2O_3 (Δ), TiO_2 (\square), ZrO_2 (\circ). Условия процесса: $CO_2/CH_4 = 2$, объемная скорость 28000—34000 ч⁻¹, атмосферное давление

ты исследования конверсии метана и CO_2 при различных температурах для трех катализаторов, содержащих ~1% (масс.) Pt, нанесенной на оксиды алюминия, титана и циркония.

При более высоких температурах наблюдалась явная дезактивация катализатора на основе Al_2O_3 по мере увеличения времени контакта. В случае носителя TiO_2 скорость дезактивации катализатора несколько меньше. Что касается катализатора Pt/ZrO_2 , то он продемонстрировал наибольшую стабильность во времени. Важно, что этот катализатор показал активность гораздо более высокую, чем катализаторы с другими исследованными носителями, и, что особенно важно, катализатор Pt/ZrO_2 не закоксуывался. Возможно, это объясняется тем, что углерод, образовавшийся на этом катализаторе, «снимается» в реакции с CO_2 . Устойчивость к закоксуыванию катализаторов с другими носителями значительно ниже.

Результаты типичных экспериментов при жестких условиях конверсии (соотношение пар/углерод равно нулю) (рис. 6) подтверждают гораздо более высокую устойчивость Pt/ZrO_2 по сравнению с $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Зависимость конверсии метана от температуры была исследована для ряда металлов VIII группы, нанесенных на диоксид циркония. Установлено, что активность изменяется в ряду: $\text{Rh}, \text{Pt} > \text{Ir}, \text{Pd} > \text{Ru}$. Таким образом, платину можно считать наиболее эффективной в качестве активного компонента. Содержание ~0,5% (масс.) Pt было принято как оптимальное, и длительные испытания (1000 ч) проводились именно с этим катализатором.

Сопоставление показателей работоспособности катализатора Pt/ZrO_2 и различных промышленных никелевых катализаторов для паровой конверсии метана при повышенном давлении в жестких условиях риформинга (когда сродство к образованию углерода с термодинамической точки зрения значительно выше) показывает, что Pt/ZrO_2 в жестких условиях риформинга обладает наилучшими характеристиками (рис. 7).

На основе полученных данных нами было проведено исследование механизма риформинга метана на Pt/ZrO_2 [11]. Модель реакции схематически представлена на

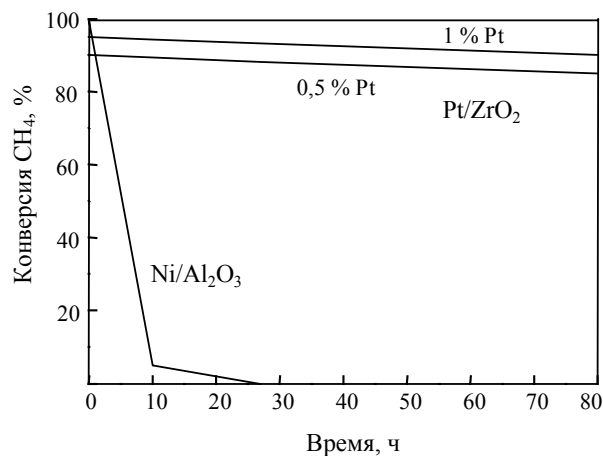


Рис. 6. Изменение во времени конверсии метана на катализаторах Pt/ZrO_2 и $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Условия процесса: 850°C , объемная скорость 30000 ч^{-1} , $\text{CO}_2/\text{H}_2 = 1$, $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 0$, атмосферное давление

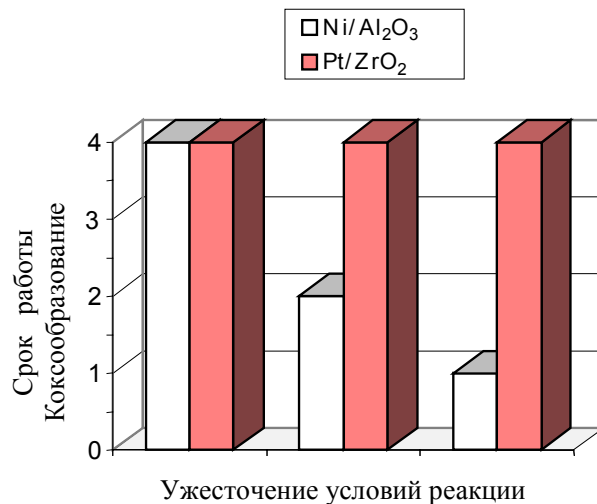


Рис. 7. Показатели работоспособности катализаторов $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и Pt/ZrO_2 в жестких условиях паровой конверсии метана (давление 17 бар).

1 — значительное количество углерода; 2 — образование углерода в верхнем слое катализатора; 3 — следы углерода; 4 — отсутствие углерода, срок работы катализатора более 400 ч

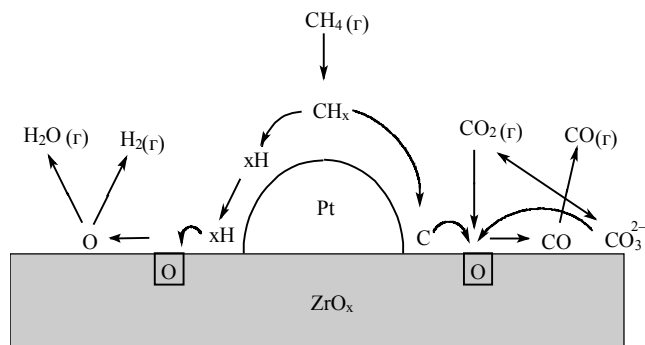


Рис. 8. Модель механизма реакции риформинга метана на катализаторе Pt/ZrO_2 [11]

рис. 8. Предполагается, что углерод образуется на платиновых центрах при диссоциации CH_4 . Затем поверхностный углерод реагирует с решеточным кислородом из диоксида циркония с образованием CO .

Методом ИК-фурье-спектроскопии были обнаружены частицы CO_3^{2-} , роль которых остается неясной. Предположительно, они могут принимать участие в пополнении решеточного кислорода.

Некоторые аспекты производства и эксплуатации катализатора Pt/ZrO_2

Проведенные исследования дают основания полагать, что разработанный катализатор Pt/ZrO_2 весьма перспективен для процессов получения синтез-газа или CO в жестких условиях конверсии. Для оценки возможности реализации потенциальных преимуществ данного катализатора был изучен ряд вопросов его промышленного использования.

Подробные сведения о производстве катализатора здесь не могут быть приведены, поскольку они конфи-

денциальны. Мы можем только сообщить, что разработано производство Pt-катализатора на диоксиде циркония, который вполне удовлетворяет требованиям по основным свойствам: механическим (прочность, истирание), физическим (удельная поверхность, пористость и состав) и каталитическим (активность и стабильность).

Затраты на производство катализатора Pt/ZrO₂ лишь немного выше, чем обычного катализатора Ni/Al₂O₃ и большая часть платины (> 97%) может быть использована повторно. С учетом этого стоимость катализатора Pt/ZrO₂ оказывается не слишком высокой.

Жесткие условия паровой конверсии и высокая рабочая температура на выходе из процесса требует специальной системы выпуска. Компания «Technip» разработала и запатентовала собственную выпускную систему, которая включает прямые «холодные» трубки для транспорта к изолированному коллектору (рис. 9). При подборе материалов для данной выпускной системы учитывались условия жесткого риформинга и проблемы, связанные с образованием металлической пыли.

Проведена оценка экономических показателей процесса жесткого риформинга с использованием катализатора Pt/ZrO₂. В одном из ранее опубликованных примеров [12] было описано производство синтез-газа для получения уксусной кислоты. Показано, что по сравнению с обычной паровой конверсией метана для организации процесса жесткого риформинга требуются капиталовложения на 8% ниже, а общие затраты на эксплуатацию на 20% меньше.

Дополнительно были проведены исследования процесса получения CO. Соответствующие условия и сравнение стоимости в расчете на CO (мощность 10000 м³/ч CO, н.у.) приведены в табл. 3.

Использование нового катализатора Pt/ZrO₂ предполагает внесение некоторых изменений в конструкцию

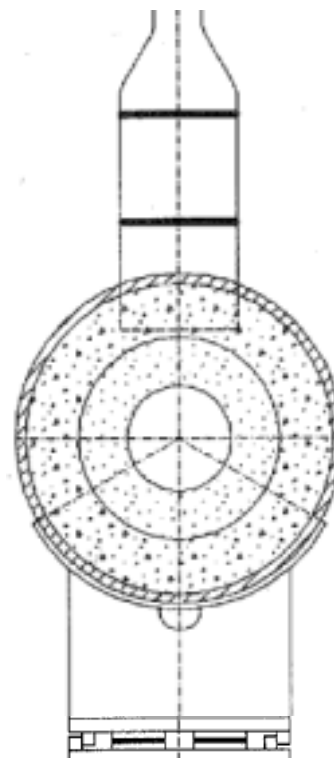


Рис. 9. Система холодного выпуска для установки жесткой конверсии метана

установки риформинга, связанных, в частности, с возможностью функционирования установки при высоких температурах на выходе.

Таблица 3

Рабочие параметры процессов паровой конверсии метана и затраты на получение CO

Характеристики процесса	Обычная паровая конверсия		Жесткая паровая конверсия	
	С боковым подводом газа	С боковым подводом газа	С боковым подводом газа	С боковым подводом газа
Печь				
Соотношение H ₂ O/C	1,6	1,3	1,1	
Температура на выходе установки риформинга, °C	913	950	950	
Давление в установке риформинга, бар	23	23	23	
Тип выпускного трубопровода	«Горячий»	«Холодный»	«Холодный»	
Катализатор	На основе Ni	Pt/ZrO ₂	Pt/ZrO ₂	
Капитальные затраты *	100	102	96	
Полезные затраты *	100	95	94	
Полная себестоимость *	100	97	95	

* Относительные величины.

На основании результатов проведенной работы можно сделать следующие выводы.

1. Жесткие условия риформинга при низком соотношении пар/углерод, высокой температуре на выходе и высокоинтенсивном тепловом потоке благоприятны для получения CO или синтез-газа с низким соотношением $H_2:CO$.

2. Подробные кинетические уравнения важны для оценки возможности углеобразования в жестких условиях риформинга.

3. Рекомендуемый катализатор Pt/ZrO_2 позволяет проводить процесс при очень низких соотношениях пар/углерод. Катализатор более устойчив по сравнению с катализаторами на основе никеля для риформинга в жестких условиях. Система Pt/ZrO_2 удовлетворяет основным требованиям по механическим и физическим свойствам.

4. Для реализации процесса жесткого риформинга с использованием катализатора Pt/ZrO_2 требуется установка со специальной конструкцией системы выпуска. Такая конструкция разработана фирмой «Technip».

Авторы выражают благодарность Питеру Молсу («MEL Chemicals») за плодотворные дискуссии, фирме «MEL Chemicals» за предоставленные образцы диокси-

да циркония, а также фирмам-производителям и потребителям катализаторов, которые участвовали в данной разработке.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Gunardson H.H., Abrardo J.M.* Proc. Conf. Large Chemical Plants, 1998, p. 53.
2. *Frank M.* Proc. Eurogas Conf., 1999, May 25—27.
3. Ph.D. thesis E.S. Wagner, October 1990.
4. Евр. патент № 0659279, 1994.
5. *Peca M.A., Gomez J.P., Fierro J.L.P.* Appl. Catal. A, 1996, v. 144, p. 7.
6. *Xu J., Froment G.F.* AIChE Journal, 1989, v. 35, № 1, p. 88.
7. *Armor J.N.* Appl. Catal. A: General, 1999, v. 176, p. 159—176.
8. *Dibbern H.C., Olesen P., Rostrup-Nielsen J. e. a.* Hydrocarbon Processing, January 1986.
9. Ph.D. thesis A.N.J. van Keulen, October 1996, ISBN 90-9009877-1.
10. *van Keulen A.N.J., Hegarty M.E.S., Ross J.R.H., van den Oosterkamp P.F.* Stud. Surf. Sci. Catal., 1997, v. 117, p. 537.
11. *Seshan K., ten Barge H.W., Hally W. e. a.* Ibid., 1994, v. 81, p. 285.
12. *O'Connor A.M., Meunier F.C., Ross J.R.H.* Ibid., 1998, v. 1/9, p. 819.
13. *van den Oosterkamp P.F., Chen Q., Overwater J.A.S. e.a.* Proc. Conf. Large Chemical Plants, 1995, p. 435.

Перевод с английского
канд. хим. наук **В.В.Махлярчука**