

УДК 541.128.13; 546. 723.41-3:541.18 02:543.422

А.А. Ильин, Д.В. Бабайкин, Н.Н. Смирнов, А.П. Ильин

**ПРОБЛЕМЫ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КОНВЕРСИИ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА ВОДЯНЫМ ПАРОМ В ВОДОРОД В ПРОИЗВОДСТВЕ АММИАКА\***

(Ивановский государственный химико-технологический университет)

*Приведен обзор традиционных и разрабатываемых способов проведения процесса паровой конверсии монооксида углерода в производстве аммиака. Рассмотрены особенности применения низкотемпературных катализаторов для интенсификации процесса. Проведен сравнительный анализ способов производства катализаторов конверсии СО. Обсуждаются пути совершенствования процесса низкотемпературной конверсии монооксида углерода водяным паром.*



**Ильин Александр Павлович –**

д.т.н., профессор, зав. кафедрой технологии неорганических веществ ИГХТУ. Область научных интересов: научные основы приготовления катализаторов и сорбентов, механохимия, реология масс катализаторов и сорбентов. тел./факс +7(4932)32-74-10, (4932) 32-74-10  
E-mail: ilyinap@isuct.ru



**Смирнов Николай Николаевич –**

д.т.н., профессор кафедры технологии неорганических веществ ИГХТУ. Область научных интересов: научные основы приготовления катализаторов и сорбентов. тел. +7(4932)32-74-10  
E-mail: smirnov@isuct.ru



**Ильин Александр Александрович –**

к.т.н., доцент кафедры технологии неорганических веществ ИГХТУ. Область научных интересов: механохимический синтез простых и сложных оксидов, научные основы приготовления катализаторов. E-mail: ilyin@isuct.ru



**Бабайкин Дмитрий Владимирович –**

главный инженер ОАО «АКРОН». Область научных интересов: научные основы приготовления и технология катализаторов низкотемпературной конверсии монооксида углерода.

**Ключевые слова:** монооксид углерода, конверсия, катализатор, активность, селективность, механохимический синтез

Аммиак широко используется в промышленности, в хозяйственных целях, но главное его применение – это производство минеральных удобрений, обеспечивающее решение продоволь-

ственной проблемы человечества. Потребность в аммиаке в этих отраслях, главным образом, и стимулировала очень высокие темпы развития производства аммиака, мировое производство которого

\* Обзорная статья

в 2010 году превысило 200 млн.тонн [1]. Первая промышленная установка синтеза аммиака из азота и водорода была введена в эксплуатацию в 1913 году в Германии [2, 3].

В период с 1973 по 1988 год в России было введено 30 крупных агрегатов аммиака мощностью 450 – 500 тыс.т. в год. В 2010 г. в Российской Федерации было произведено 13,3 млн.тонн аммиака [3]. В связи с ростом производства минеральных удобрений объемы производства аммиака будут увеличиваться и в дальнейшем.

За относительно короткий период своего существования отечественное производство аммиака совершило существенный взлет. Первая отечественная установка имела годовую мощность 8 тыс.т. аммиака, а современный Российский агрегат производства аммиака имеет мощность 450 – 500 тыс.т. в год [1,10]. К началу 70-х годов прошлого столетия все широко известные фирмы-разработчики агрегатов производства аммиака имели технологические схемы мощностью 900 – 1300 т/сут., работающие на природном газе с энергоемкостью 10,0–10,2 Гкал на тонну аммиака [3]. Энергопотребление является одним из важнейших параметров, определяющих рентабельность производства аммиака. Поэтому, после энергетического кризиса 1973–1974 годов к началу 80-х годов прошлого столетия были созданы энергосберегающие агрегаты четвертого поколения энергоемкостью 6,5–7,5 Гкал/т аммиака. В России наилучших показателей удалось достичь в ОАО «Акрон», где средняя величина энергозатрат на одну тонну аммиака составляет 8,6 Гкал. Однако, как полагают эксперты, современные, построенные в течение последних десятилетий во многих зарубежных странах мира энергосберегающие агрегаты аммиака, уже достигли минимальных показателей энергозатрат на тонну аммиака, по этой причине разработки, направленные на дальнейшее снижение энергоемкости не имеют смысла. Единственным способом снижения издержек производства на единицу продукции является увеличение единичной мощности агрегатов. Это позволяет снизить удельные капитальные затраты, а следовательно, и условно-постоянные расходы на 20 – 30 % и позволяет создать агрегаты единичной мощностью 1 млн.т. в год и более аммиака [3]. Увеличение единичной мощности агрегатов, модернизация технологии, несомненно, потребует и разработки новых, более совершенных катализаторов производства аммиака.

Рост экономики индустриальных стран в значительной степени определяется уровнем развития науки и технологии в области катализа, поскольку более 70% процессов в современных хи-

мической, нефтеперерабатывающей и нефтехимической отраслях промышленности являются каталитическими. Качество и ассортимент выпускаемых катализаторов относятся к основным технологическим факторам, определяющим эффективность практически любых химических и смежных производств. Чтобы оценить вклад каталитических процессов в развитие экономики, достаточно отметить, что в США на их базе производится до 30% валового национального продукта. В России эта величина составляет около 15 % [4].

Дальнейшее повышение эффективности основных отраслей химической промышленности связано с разработкой и внедрением новых катализаторов и каталитических процессов. Приоритетными направлениями в области промышленного катализа являются:

- разработка катализаторов и каталитических технологий новых поколений для углубленной переработки углеводородного сырья;
- создание новых установок получения синтез-газа и водорода, в проектах которых предусматривается снижение в 2 – 4 раза капитальных затрат и на 30–40 % текущих затрат на производство по сравнению с действующими установками [5].

Разработка нового катализатора требует глубокого понимания природы и механизма химических превращений. Соответственно, развитие наукоемкого производства позволяет достигнуть высоких технико-экономических показателей, таких как высокий технический уровень, низкие энерго- и материалоемкость, рациональное использование сырьевых ресурсов, снижение стоимости выпускаемой продукции [5–8].

В последние годы, в связи с усиливающимся интересом к водородной энергетике, возросла потребность в катализаторах и сорбентах, применяемых в производстве водорода и водородсодержащих газов методом конверсии углеводородного сырья.

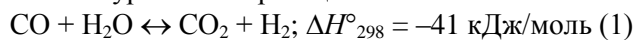
К методам приготовления катализаторов предъявляется ряд требований: они должны обеспечивать получение катализаторов, обладающих заданными химическим и фазовым составом, величиной удельной поверхности и оптимальной пористой структурой; быть возможно простыми и экономичными. Кроме того, процесс приготовления должен гарантировать химическую безвредность для окружающей среды [8–10].

#### КОНВЕРСИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА ВОДЯНЫМ ПАРОМ

Каталитическая конверсия монооксида углерода является составной частью процесса получения водорода в промышленности на основе

природного газа. В связи с ростом производства водорода для синтеза аммиака и других целей роль этой реакции в химической промышленности возрастает [11].

Конверсия монооксида углерода протекает согласно уравнению реакции:



В современных схемах производства аммиака остаточный монооксид углерода гидрируется с образованием метана, а также других органических соединений, которые накапливаются в циркуляционном газе и удаляются на стадиях продувок вместе с водородом, азотом и аммиаком. Чем больше в реакционном газе остается СО, тем больше водорода расходуется на его гидрирование и тем выше потери азотоводородной смеси, удаляемой на стадиях продувок [10].

В крупных агрегатах производства аммиака осуществляется глубокая конверсия до остаточной концентрации монооксида углерода 0,2–0,5% [11,12]. При этом с уменьшением концентрации СО на 0,1% количество продувочных газов снижается примерно на 10 %, а производительность по аммиаку увеличивается на 0,7–1 % [10].

Конверсия монооксида углерода является обратимой и экзотермической реакцией, и, согласно правилу Ле Шателье, она протекает тем полнее, чем ниже температура (изменение давления влияния практически не оказывает). Степень конверсии СО можно повысить также за счет увеличения содержания водяного пара в реакционной смеси или удалением диоксида углерода из конвертированного газа [10].

Гомогенная газовая реакция конверсии монооксида углерода водяным паром даже при высоких температурах (до 1000 °С) протекает крайне медленно. Для увеличения скорости реакции в промышленности применяют катализаторы.

В современных аммиачных агрегатах конверсию монооксида углерода проводят в две ступени под давлением 2–3 МПа [12–14]. На первой ступени на железохромовом (среднетемпературном) катализаторе конвертируется большая часть монооксида углерода и на этой ступени температура повышается от 320 – 380 °С на входе в аппарат и до 400–450 °С – на выходе из него. Теплота реакции используется в котлах-утилизаторах для получения водяного пара. Вторую (низкотемпературную) стадию осуществляют на медьсодержащем катализаторе при 200 – 250 °С, и поскольку здесь перерабатывается незначительное количество СО, температура в слое катализатора повышается всего на 15 – 20 °С. Нижний температурный предел ограничен точкой росы (180 – 190 °С в условиях работы рассматриваемых агрегатов), так

как конденсация влаги на низкотемпературном катализаторе приводит, как правило, к его разрушению [14,17].

Необходимость применения двухстадийной схемы в действующих агрегатах связана с тем, что рабочая температура конвертируемой парогазовой смеси, подаваемой на первую ступень, лимитируется активностью железохромовых катализаторов (с уменьшением температуры каталитическая активность снижается). Использование только медьцинкалюминиевых катализаторов невозможно из-за их спекания и потери активности в ходе длительной эксплуатации при повышенных температурах (300 – 350 °С). На второй ступени снижение температуры перед подачей на медьсодержащие катализаторы, как уже указано выше, ограничено точкой росы для парогазовой смеси под давлением 3 МПа.

Организация процесса конверсии монооксида углерода в одну стадию возможна путем проведения реакции в реакторе с твердым мелкодисперсным катализатором [12].

В середине прошлого столетия на ряде заводов осуществлялась одноступенчатая конверсия монооксида углерода при 500 – 600 °С с использованием высокотемпературного железомagneвиевого катализатора. При проведении процесса в этих условиях даже при большом расходе водяного пара в конвертированном газе остается 3–4% непрореагировавшего СО [18–20].

В настоящее время также ведутся разработки вариантов проведения процесса паровой конверсии СО в одну стадию, ибо аппаратное оформление традиционного процесса паровой конверсии СО довольно громоздкое, так как используется большое количество катализатора. Компактная аппаратура особенно нужна при получении водорода для топливных элементов [9]. В качестве одного из вариантов предложено осуществлять паровую конверсию СО в одну стадию, обеспечивая непрерывный съем тепла путем обеспечения определенного температурного профиля вдоль слоя катализатора, например, в трубчатом аппарате с противоточным движением теплоносителя. Для указанного процесса, наряду с традиционными, могут быть использованы и катализаторы, в которых активные компоненты нанесены на подложки различной геометрической формы. Например, в качестве носителей заявлены монолиты, металлические соты, металлические пены, пластины, теплообменные платы для катализаторов на основе благородных металлов (Pt, Pd, Rh, Ir) в сочетании с легковосстанавливающимися оксидами таких металлов как Ge, Ti, V, Mn, а также  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , оксидами РЗЭ или цеолитами.