

科研与开发

节能型天然气蒸汽转化催化剂的研究

牛春德 种道文 程玉春 郝树仁
(齐鲁石化公司研究院, 淄博 255400)

摘要: 采用钾盐作为抗炭助剂, 并添加稀土氧化物, 制备了节能型天然气蒸汽转化催化剂 DS-1。经老化实验和 500 h 低水碳比条件下的稳定性实验, 表明该催化剂具有良好的可还原性、抗炭性、活性和稳定性。

关键词: 催化剂; 蒸汽转化; 天然气; 节能

中图分类号: TQ426.95

文献标识码: A

Study on catalyst for energy-saving steam conversion of natural gas

NIU Chun-de, CHONG Dao-wen, CHENG Yu-chun, HAO Shu-ren

(Research Institute of Qilu Petrochemical Co., Ltd., Zibo 255400, China)

Abstract: DS-1 catalyst for energy-saving steam conversion of natural gas was prepared by using potash as carbon-resistant additive and adding rare earth oxide. Aging tests and 500h stability tests at low water/carbon rate showed that the catalyst had good reducibility, coking resistance, activity and stability.

Key words: catalyst; steam conversion; natural gas; energy-saving

20 世纪 80 年代以来, 在以天然气为原料制取合成氨工业中, 以节能降耗为目的的新工艺得到了广泛的应用, 使吨氨综合能耗从传统的 37.7 ~ 41.8 GJ 下降到 28.4 ~ 39.3 GJ。在目前已工业化的节能型工艺如美国的布朗工艺、英国 ICI 公司的 AMV 工艺中, 节能措施主要集中在转化工艺上, 如降低一段炉的水碳比和出口温度, 向二段炉中加入过量空气以减轻一段炉的负荷等。降低一段炉的水碳比对于减少装置能耗效果显著, 但同时析炭反应的趋势进一步加大。析炭反应是烃类蒸汽转化反应过程中应重点防止发生的副反应, 主要发生在转化炉管的上部, 对于一段炉的平稳操作危害极大。这就对转化催化剂特别是上段催化剂的性能提出了更高的要求。

国外已开发成功的节能型天然气蒸汽转化催化剂中, 有代表性的是 ICI 公司的 ICI46-9、ICI25-3, Topsøe 公司的 R-67-7H、RKS-5、RKS-6 等。这些催化剂的化学组成差别较大, 但有一个共同点, 就是在配方设计中都加入了少量至今仍被公认的抗炭性能最

全面有效的钾碱作为助剂。另外, 稀土氧化物具有提高催化剂表面碱性、分散和稳定镍晶等作用, 故可相应提高催化剂的抗炭性、还原性和活性稳定性。对于这类催化剂, 笔者已作过较长时间的研究^[1], 下面介绍一种新研制的节能型天然气蒸汽转化催化剂, 其综合性能优于某国外参比剂。

1 试验部分

1.1 催化剂的制备

将硅铝酸钾复盐按一定比例与 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 混合、成型, 经高温烧结制成含钾载体, 然后浸上稀土氧化物和活性组分镍的金属盐溶液, 经干燥、焙烧后得到催化剂样品。催化剂外型尺寸为外径 16 mm, 内径 6 mm, 高 16 mm 的拉西环状。

1.2 小型加压变温反应活性评价

评价装置流程见图 1。

天然气经减压、计量后, 与经计量、汽化的去离子水混合, 过热到所需温度后导入反应器。反应气经过冷凝, 分离出未反应的水后计量, 并进行色谱分

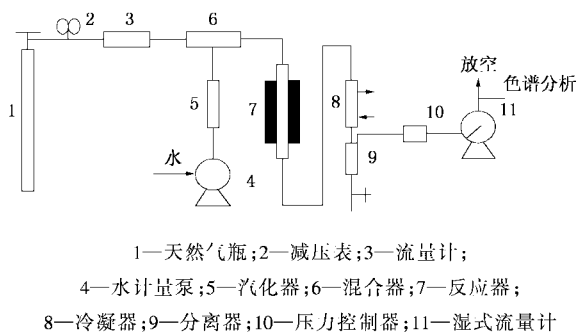


图1 评价装置流程简图

析后放空。反应器为 $\Phi 20 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 的管式反应器,长 1 200 mm,管内有 $\Phi 4 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ 的热偶套管,内插 3~4 根镍铬-镍铝热电偶,通过控制插入的深度来测定不同位置的温度。催化剂装置 45 ml,上下段各装 22.5 ml,粒度为 8~10 目。

微型反应-色谱装置用于测定常压下已排除内扩散因素影响的催化剂本征活性^[2]。

1.3 催化剂水热老化

用于考察水热条件下,催化剂物化性能和催化性能的稳定性,为其他评价装置提供样品。试验条件为:压力 3.3 MPa, $n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{H}_2) = 4.0$,温度 800℃(等温床),处理 24 h 后,再将 $n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{H}_2)$ 升为 5.0,还原 6 h。自然降温,取出样品进行各种性能的测定。

1.4 程序升温还原(TPR)和 X 射线衍射(XRD)分析

TPR 用于研究催化剂的还原性能,以含氢量 9.8% 的 $\text{H}_2\text{-Ar}$ 混合气为还原气体,升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。用 X 射线衍射峰宽化法测定镍的平均晶粒大小,所用仪器为日本理学 3014 型 X 射线衍射仪,测定条件为 Cu 靶, Ni 滤光片,管压 40 kV,管流 30 mA。

1.5 试验原料

采用齐鲁石化公司第二化肥厂工业装置上的脱硫天然气作为试验原料,天然气的组成见表 1。

表1 天然气的组成

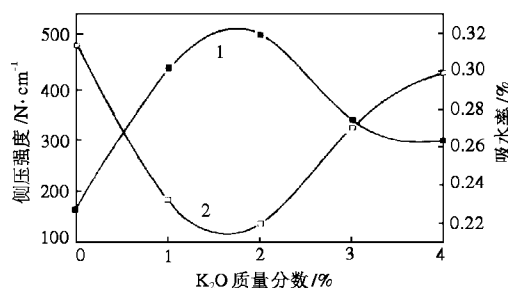
组分	N_2	CH_4	CO_2	H_2	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	C_5H_{12}	合计
体积分数/%	6.15	83.45	0.66	7.08	1.53	0.96	0.16	0.02	100

2 结果与讨论

2.1 钾碱加入量对载体性能的影响

制备了不同钾含量的载体按 K_2O 质量分数分

别为 0%、1%、2%、3%、和 4%,其载体分别命名为 Z-0、Z-1、Z-2、Z-3 和 Z-4,在相同条件下焙烧,考察对侧压载体强度及吸水率的影响。结果见图 2。



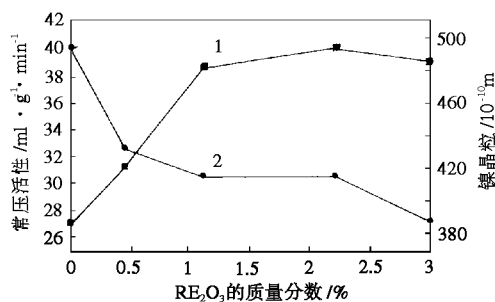
1—侧压强度;2—吸水率

图2 钾碱加入量对载体烧结性能的影响

图 2 的数据表明,在相同焙烧条件下,含钾载体比不含钾载体容易烧结,这表现在 Z-1 至 Z-4 的侧压强度均比 Z-0 高而吸水率均比 Z-0 低。另外, K_2O 质量分数大于 2% 以后,促进烧结的作用逐渐减弱。

2.2 稀土氧化物含量对催化剂性能的影响

根据前期研究结果,稀土氧化物对催化剂的转化活性、可还原性及稳定性等都有不同的促进作用,其中以 RE_2O_3 (RE 表示某稀土元素) 效果较好。在含钾载体的基础上,考察了 RE_2O_3 加入量对催化剂活性(指每克催化剂每分钟产生的 CH_4 的体积)和镍晶大小的影响(样品已经水热老化处理)。结果示于图 3。



1—常压活性;2—镍晶粒

图3 稀土氧化物加入量对催化剂性能的影响

图 3 的数据表明,在所研究的 RE_2O_3 加入量范围内,对镍的分散作用是单调增加的,即随着 RE_2O_3 含量的增加,镍晶粒逐渐变小。对转化活性的影响则存在一个最佳加入量的问题,这一加入量在 2% 左右。

2.3 稀土氧化物加入方式的影响

通常认为,活性组分和助剂的浸渍程序对催化剂的性能有一定的影响。对于稀土、镍系也不例外,两者的浸渍方式对它们在载体上的分布必有一定的影响,最终影响催化剂的性能。如已有报道,两者的浸渍方式对催化剂吸附水蒸气的能力有明显的影响^[3]。因此,笔者在选出的含钾载体上按稀土、镍共浸和分浸两种方式,分别制备了相应的催化剂 DS-1、DS-2,然后与国外参比剂 A 一起进行性能评价。

2.3.1 对催化剂还原性能的影响

用程序升温还原法考察了 DS-1、DS-2 和 A 催化剂的还原性能,结果列于表 2。

表 2 催化剂的还原性能

项目	还原温度/℃				
	起始	第一峰顶	第二峰顶	第三峰顶	第四峰顶
DS-1	190	297	400	—	—
DS-2	188	302	400	—	—
A	399	549	679	778	856

从表 2 的数据可以看出,3 种催化剂虽同属浸渍型,但由于所用载体的类型、添加剂的种类、催化剂的制备方法等方面的不同,A 催化剂在还原性能上明显不如 DS-1、DS-2。对于 DS-1 和 DS-2 来说,稀土和镍共浸和分浸对催化剂的还原性能无明显影响。无论采用哪一种制备方式,催化剂均具有良好的可还原性。

2.3.2 对催化剂稳定性的影响

将 3 种催化剂进行水热老化处理后,进行物化性质和常压活性的测定。结果列于表 3。

表 3 催化剂的稳定性比较

项目	DS-1		DS-2		A	
	新制	老化样	新制	老化样	新制	老化样
侧压强度/ $\text{N}\cdot\text{cm}^{-1}$	589	563	578	540	586	450
比表面积/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	4.78	4.25	4.74	4.33	12.80	6.95
比孔容/ $\text{ml}\cdot\text{g}^{-1}$	0.197	0.221	0.202	0.230	0.129	0.191
平均孔半径/ 10^{-10}m	3154	3243	3088	3271	943	1765
镍晶粒/ 10^{-10}m	232	433	258	465	212	497
常压活性/ $\text{ml}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$	83.2	40.0	81.7	37.5	82.2	30.6

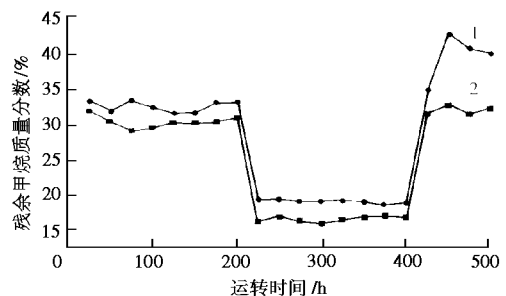
注:常压活性指每克催化剂每分钟产生的 CH_4 的体积。

由表 3 数据可以看出,氧化铝型的 DS-1 和 DS-2 两种样品的孔结构相当稳定,老化前后的比表面积、比孔容等基本不变或变化不大。而铝酸钙型 A 催化剂,其老化前后的各物化参数的稳定性则远不如

DS-1 和 DS-2,尤其是比表面积和孔半径的变化最为明显。从 DS-1 和 DS-2 的镍晶粒、常压活性变化的数据看,稀土-镍共浸的 DS-1 略优于分浸的 DS-2。

2.4 催化剂稳定性试验

为进一步考察 DS-1 催化剂的稳定性,将其与齐鲁石化研究院已工业化的天然气蒸汽转化下段催化剂 Z413W 组合,国外参比剂 A 与相应的国外下段催化剂 B 组合,分别在小型加压变温反应器上以脱硫天然气为原料,低水碳比条件下进行 500 h 稳定性考察。催化剂还原条件:介质为脱硫天然气,碳空速 $3\ 000\ \text{h}^{-1}$,压力 3.5 MPa, $n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{C}) = 4.0$,入口温度 $600\ ^\circ\text{C}$,炉中温度 $700\ ^\circ\text{C}$,出口温度 $750\ ^\circ\text{C}$,还原时间为 12 h;运转条件为碳空速 $6\ 000\ \text{h}^{-1}$,压力 3.5 MPa, $n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{C}) = 2.0$,入口温度 $580\ ^\circ\text{C}$,炉中温度 $650\ ^\circ\text{C}$,出口温度在前 200 h 按布朗工艺条件的 $700\ ^\circ\text{C}$,然后调至 AMV 工艺条件的 $800\ ^\circ\text{C}$ 继续运转 200 h,最后 100 h 将其调至开始的 $700\ ^\circ\text{C}$ 。运转结果见图 4。



1—A/B; 2—DS-1/Z413W

图 4 催化剂低水碳比条件的运转结果

从图 4 转化后尾气中残余甲烷的含量及其变化趋势可以看出,DS-1/Z413W 催化剂的转化活性和活性稳定性优于国外对比剂 A/B。

卸出样品时按 6 段平均取样,前 3 段为 DS-1 或 A。将前 3 段样品进行还原率和结炭量等性能分析,结果列于表 4。

表 4 500 h 运转后样品性能分析

样品段数	结炭量/%		还原率/%		常压活性/ $\text{ml}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$		镍晶粒/ 10^{-10}m	
	DS-1	A	DS-1	A	DS-1	A	DS-1	A
1	0.21	0.29	98.81	79.48	6.25	6.44	450	485
2	0.09	0.09	100.00	79.29	6.99	6.36	—	—
3	0.04	0.07	95.77	83.43	12.25	6.50	—	—

(下转第 30 页)

化产物经后处理后,引入了抗钒活性组分,可有效地保护分子筛免受重金属钒的破坏。抗钒助剂能与不同类型催化剂复配,具有较强的抗钒性能,能明显改善裂化产物的汽油、焦炭等选择性,是一种优良的 FCC 抗钒助剂。

1 实验方法

1.1 催化剂的物化性能

3 种催化剂物化性能的典型数据见表 1。

表 1 催化剂的物化性能(未污染)

催化剂	L-1	L-2	L-3
Na ₂ O 质量分数/%	0.42	0.35	0.37
Al ₂ O ₃ 质量分数/%	29.6	48.0	51.9
RE ₂ O ₃ 质量分数/%	2.2	2.5	1.2
P 质量分数/%	0.6	1.1	—
磨损率/%·h ⁻¹	2.0	1.4	1.4
堆比/g·ml ⁻¹	0.61	0.75	0.74
比表面积/m ² ·g ⁻¹	232	198	306
孔体积/ml·g ⁻¹	0.26	0.10	0.13
微反活性/%	70	75	73

注:孔体积采用四氯化碳法测定,微反活性测定条件为 800℃、100%水汽老化 4 h。

1.2 分子筛和催化剂的钒污染试验

偏钒酸铵溶液的配制:将 0.5 g 草酸溶于 50 ml 水中,加入 2.87 g 的偏钒酸铵,搅拌,加热溶解,置

(上接第 24 页)

从表 4 数据可以看出,在相同条件下经 500 h 运转后,作为上段催化剂,DS-1 的还原率明显高于 A,说明前者的还原性能优于后者;从床层各部位样品结炭量的分析结果可以认为,二者的抗炭性能处于同一水平;运转后各段样品的常压保留活性,DS-1 要比 A 高些,这与长周期运转时的活性、卸出样测得的还原率和镍晶粒大小的结果相吻合。

3 结论

(1)采用预烧载体-浸渍法研制出一种以钾碱和稀土氧化物为助剂的节能型天然气蒸汽转化催化剂。

(2)在 α -Al₂O₃ 中加入少量钾碱,能促进载体的烧结,有利于提高催化剂的强度。

凉,移至 100 ml 容量瓶中,补水至刻度。其配制浓度为 0.245 mol/L。

分子筛和催化剂的污染:将污染液分别加入到分子筛和催化剂上,使污染液均匀地浸渍,放置一定时间,移入烘箱中烘干,然后在 540℃下焙烧 2 h。

分析分子筛的结晶度、比表面积、孔体积,评定催化剂的活性和选择性。

1.3 抗钒助剂的制备

制备抗钒助剂的工艺流程见图 1。其中导向剂的成分为氢氧化钠、铝酸钠和硅酸钠。

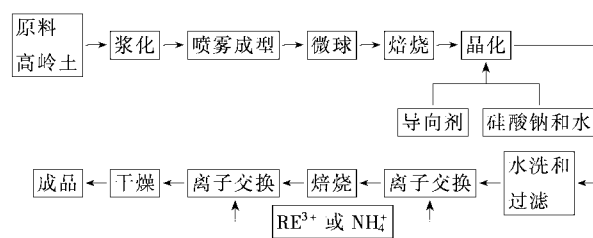


图 1 制备 FCC 抗钒助剂的工艺流程

1.4 抗钒助剂的物化性能(见表 2)

表 2 FCC 抗钒助剂的物化性能

项目	各组份质量分数/%				磨损率/%·h ⁻¹	堆比/g·ml ⁻¹	比表面积/m ² ·g ⁻¹	孔体积/ml·g ⁻¹	微反活性/%
	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	RE ₂ O ₃					
抗钒助剂	0.47	0.61	46.4	7.4	0.9	0.84	262	0.26	70

注:孔体积采用四氯化碳法测定,微反活性测定条件为 800℃、100%水汽老化 4 h。

(3)催化剂活性组分镍与稀土氧化物采用共浸或分浸的方法,对催化剂的还原性能无明显影响,但从催化剂的活性稳定性看,采用共浸的方法较好。

(4)低水碳比条件下的稳定性试验结果表明,该催化剂具有良好的可还原性、抗炭性、活性和稳定性,综合性能优于国外同类催化剂,具有良好的工业应用前景。

参考文献

- [1] 种道文,等.新型烃类蒸汽转化制氢催化剂的开发[J].齐鲁石油化工,1993,21(1):19~22
- [2] 李启源.轻油制氢催化剂的活性衰减考察[J].齐鲁石油化工,1982,10(1):9~13
- [3] 宋若钧,等.稀土添加剂对镍转化催化剂性能的影响[J].天然气化工,1991,16(3):18~21