

工艺与设备

XH-1 型无钾耐硫变换催化剂的 试生产与工业侧线试验

连奕新¹, 王会芳¹, 陈汉宗², 王志辉², 李一农², 方维平¹, 杨意泉¹

(1. 厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005; 2. 厦门大学化工厂, 福建 厦门 361005)

摘要:以镁铝尖晶石复合材料为载体, 采用浸渍钴钼活性组分无煅烧技术, 中试制备出新型 XH-1 无钾耐硫变换催化剂。对该催化剂进行实验室活性评价和 6 个月的工业侧线试验, 结果表明: XH-1 型催化剂结构稳定、机械强度高; 在中压 (2.0 MPa)、低水汽比 (0.3~0.6) 的反应条件下, 催化活性优于国内外同类产品; 在高压 (≥ 3.0 MPa)、高水汽比 (≥ 1.0) 条件下催化性能与同类产品相当, 符合高、中压各种变换工艺条件对催化剂性能的要求。

关键词: XH-1 型催化剂; 钴钼变换催化剂; 镁铝尖晶石复合载体; 试生产; 工业侧线试验

中图分类号: O643.36; TQ426.94

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2007)02-0049-04

Trial production and industrial sidetrack test of the XH-1 type of potassium-free sulfur-tolerant shift catalyst

LIAN Yi-xin¹, WANG Hui-fang¹, CHEN Han-zong², WANG Zhi-hui², LI Yi-nong²,
FANG Wei-ping¹, YANG Yi-quan¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

2. Chemical Plant of Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: New XH-1 type of potassium-free sulfur-tolerant water gas shift catalyst was trial produced on a pilot scale by the impregnation of Co-Mo active composition on the complex support of magnalium-alumina spinel without calcination. The results of both the evaluation in the laboratory and the industrial sidetrack test in a period of six months showed that the XH-1 type of catalyst had higher activity in comparison with the same type of products made in inland and overseas under medium pressure (2.0 MPa) and at low steam-to-gas ratio (0.3-0.6), but the same activity under high pressure (≥ 3.0 MPa) and at high steam-to-gas ratio (≥ 1.0). Moreover the XH-1 type of catalyst was found to have stable construction and high mechanical strength. The catalyst was suitable for different shift technology conditions of high and medium pressure.

Key words: XH-1 type of catalyst; Co-Mo shift catalyst; complex support of magnesium-alumina spinel; trial production; industrial sidetrack test

变换反应是合成氨、合成甲醇及其他制氢过程中的重要反应, 耐硫变换催化剂 (钴钼催化剂) 是该反应中备受关注的催化剂^[1-2]。与 Fe-Cr 系和 Cu-Zn 系传统工业变换催化剂相比, 钴钼变换催化剂的催化特性是: 低温活性好、活性温区宽 (160~500℃)、耐硫耐毒性强。耐硫变换催化剂有 2 类^[3-4]: 一类是 Co-Mo-K/ γ -Al₂O₃ 型催化剂, 适用于低压 (约 2.0 MPa)、低水汽比 (约 0.6) 的变换工艺, 但存在钾流失及易反硫化、催化剂使用寿命较短等问题; 另一类为 Co-Mo/MgO-Al₂O₃ 型催化剂, 适用于高压 (约 8.0 MPa)、高水汽比 (约 1.6) 的变换系

统, 这类催化剂大多采用两步高温煅烧或活性组分混捏煅烧法制备, 导致催化剂只适用于高压、高水汽比的变换系统, 国内尚没有应用于中低压变换系统的此类催化剂的相关报道。

由厦门大学研制的 XH-1 型催化剂为负载型无钾钴钼变换催化剂, 以特殊工艺制备出的高强度 Mg-Al-R-O 尖晶石复合材料为载体, 引入抗水合剂和价态补偿剂, 采用浸渍无煅烧技术, 不添加钾, 所制备的催化剂具有结构稳定、机械强度高、抗水合性、抗反硫化和低温活性好等特点。目前, 该催化剂已获得发明专利授权^[5]和科技成果鉴定证书 (厦科

收稿日期: 2006-09-25; 修回日期: 2006-12-22

基金项目: 厦门市企业创新基金计划项目 (3502220031082)

作者简介: 连奕新 (1971-), 男, 博士生; 杨意泉 (1944-), 男, 硕士, 研究员, 博士生导师, 主要从事工业催化方面的研究, 通讯联系人, 0592-2186368, yyiquan@xmu.edu.cn。

鉴定字 2006 第 19 号),可在以煤或渣油为原料的大中型化肥厂“高、中压全低变”和“中串低变换工艺”中推广应用。

1 试验部分

1.1 催化剂的试生产

首先把固体粉状氧化铝和氧化镁按照一定配比加入到 20 L 双轴混碾机(莱州精细化工机械设备有限公司)中,同时加入一定量的粘合剂、助挤剂及增强剂一起混碾,直到混碾成塑性良好的“料团”,把料团取出后放入 F-75 III 前挤式双螺杆挤条机(华南工学院机械厂)中进行挤条成型。成型后的载体再经过热风循环干燥箱(常州金陵干燥设备有限公司)于 120℃ 下烘干,然后在 LSL-2150 立式炉(西安交通大学)内,温度为 750℃ 下煅烧 3 h 即制成圆柱形条状镁铝尖晶石复合材料,折其尺寸为 $\Phi 4 \text{ mm} \times (8 \sim 12) \text{ mm}$ 的成品载体备用。

其次把计量后的硝酸钴 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 、稳定剂、价态补偿剂和去离子水混合配制成浸渍液。把制得的溶液浸渍到所制备的 60 kg 催化剂载体上,静置 24 h,于 120℃ 条件下烘干,制成 XH-1 型 Co-Mo/MgO-Al₂O₃ 催化剂。

放大生产出的 XH-1 型催化剂与国内外同类产品物化性能对比见表 1。

表 1 不同催化剂的物理化学性质比较

	XH-1	A	B
化学组成(质量分数)/%			
CoO	1.8~2.0	3.6	3.0~3.5
MoO ₃	8.0~10.0	9.5	8.0
MgO	20.0~23.0	20.0~23.0	20.0~25.0
Al ₂ O ₃	余量	余量	余量
物理性质			
形状及尺寸/mm	圆柱形 $\Phi 4 \times (8 \sim 12)$	圆柱形 $\Phi 4 \times 7$	圆柱形 $\Phi 4 \times 8$
堆密度/kg·L ⁻¹	0.75~0.80	0.75	0.75~0.80
破碎强度/N·cm ⁻¹	≥110	≥110	≥110
比孔容/mL·g ⁻¹	0.35	0.36	0.25
比表面积/m ² ·g ⁻¹	≥115	150	≥80

注:其中 A 为国内产品,B 为国外产品。

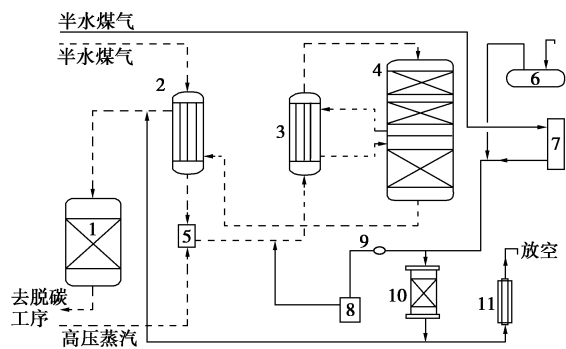
1.2 催化性能评价

小颗粒催化剂(粒径为 0.25~0.59 mm) 0.5 mL

活性评价系统和评价条件见文献[6],条状圆柱形催化剂的原颗粒活性评价在 30 mL、10.0 MPa 加压活性评价系统中进行。汽化室与反应炉为 $\Phi 38 \text{ mm} \times 3 \text{ mm} \times 600 \text{ mm}$ 的同一根不锈钢管,其上部为汽化段,下部为反应段。反应所需的水蒸气用双柱塞泵把蒸馏水打入汽化室汽化,汽化温度控制为 250℃。当变换反应压力为 0.8 MPa 和 2.0 MPa 时,反应原料气摩尔比为 $n(\text{CO}):n(\text{H}_2):n(\text{N}_2) = 30:65:5$;当变换反应压力为 3.0 MPa 和 4.0 MPa 时,反应原料气摩尔比为 $n(\text{CO}):n(\text{H}_2):n(\text{N}_2) = 45:50:5$ 。催化剂用含 CS₂ 体积分数为 1% 的合成气硫化 16 h,最高硫化温度为 380℃。催化剂活性以 CO 的转化率来表示,CO 和 N₂ 的含量用 GD-102 型气相色谱仪(TCD)分析(色谱柱为 5 A 分子筛,柱长 2 m,N₂ 作内标)。

1.3 工业侧线试验装置

2004 年 4 月在福建三明化工有限责任公司合成氨厂建立了 60 L 变换催化剂侧线试验装置,其侧线试验工艺流程如图 1 所示(虚线所示为原工厂生产工艺流程,实线所示为新增侧线试验工艺流程)。装置由反应系统和硫化系统组成,主要包括汽水分离器、侧线试验变换反应炉、电加热器、放空夹套水



1—低变炉;2—中变换热器;3—中间换热器;4—中变炉;
5—蒸汽混合器;6—CS₂ 贮罐;7—电加热器;8—冷凝水分离器;
9—流量计;10—侧线低变反应炉;11—放空夹套水冷器

图 1 催化剂工业侧线试验流程示意图

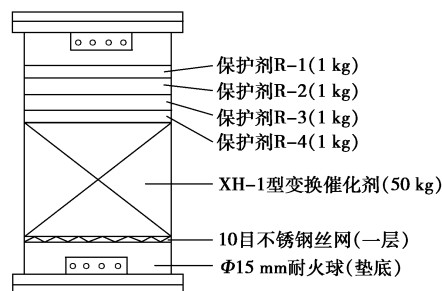


图 2 侧线试验变换反应炉催化剂装填示意图

冷却器以及电仪控制装置。侧线试验变换反应炉内径为 400 mm, 高度约为 1 000 mm, 侧线试验反应炉(上下两端配有气体分布器), 反应炉外部保温。侧线试验变换反应炉内催化剂与保护剂装填方式如图 2 所示。

侧线试验原料气是该厂生产装置的中温变换反应炉一段前分流而来的进口半水煤气, 压力为 1.8~2.0 MPa, 干气组成摩尔比 $n(\text{CO}):n(\text{H}_2):n(\text{CO}_2):n(\text{N}_2) = 26:49:8:17$, 蒸汽与半水煤气摩尔比为 0.3~0.6, 在进中间换热器前接 $\Phi 32$ mm 管进入侧线试验变换反应炉, 反应后低变气回收入工厂装置的低变炉($\Phi 2 000$ mm)进口管。

催化剂的硫化采用硫化气(CS_2 体积分数为 1%)一次通过的硫化方法。硫化气采用半水煤气(压力低于 0.1 MPa), 液体 CS_2 从储罐配入到半水煤气中。硫化时由电加热器(最大功率为 12 kW)控制侧线试验变换反应炉升温、硫化程序, 最高硫化温度为 380℃, 硫化时间为 16 h。CO 含量用奥氏分析仪每 4 h 分析一次。

2 结果与讨论

2.1 实验室活性评价结果

表 2 列出 XH-1 型催化剂与国内外同类工业催化剂 A 和 B 在不同汽气比和不同温度下的活性对比结果。试验压力为 2.0 MPa, 空速 2 500 h^{-1} , 原料气 CO 体积分数为 30%, 催化剂装填量为 0.5 mL。由表 2 可知: 在汽气比为 1.0 时, 3 种催化剂活性相当; 在汽气比较低(0.3~0.6)的情况下, XH-1 型催化剂表现出更高的活性, XH-1 型催化剂的 CO 转化率比使用 A 和 B 时的高出 5.0%~15.0%。

表 2 同类产品活性对比

汽气 摩尔比	催化剂	CO 转化率/%				
		200℃	250℃	300℃	350℃	450℃
1.0	XH-1	99.5	99.8	97.3	94.9	90.8
	A	99.0	98.9	94.4	93.0	90.0
	B	97.7	96.6	90.6	89.7	86.5
0.6	XH-1	99.5	98.8	96.7	93.7	90.8
	A	95.7	88.9	87.1	89.2	90.3
	B	88.7	86.6	84.6	81.7	83.5
0.3	XH-1	94.9	92.4	85.7	83.5	84.8
	A	86.7	85.3	75.3	73.2	74.1
	B	73.7	76.0	71.5	68.8	65.3

表 3 所示为 30 mL 原条状 [$\Phi 4$ mm \times (8~12) mm] 催化剂在不同压力下的活性评价结果, 气体空速均为 2 000 h^{-1} , 由表 3 可以看出, XH-1 型催化剂在中高压(2.0~4.0 MPa)变换系统中有较高的低温(200℃)催化活性, 而在低压(0.8 MPa)条件下, 当温度大于 300℃时才有较好的活性; 由此说明, XH-1 型催化剂不仅适用于高压变换系统, 也可满足中压(2.0 MPa)一段变换系统的使用条件。

表 3 XH-1 型催化剂在不同条件下的评价结果

压力/ MPa	原料气 CO 体积分数/%	中心管反应 温度/℃	汽气 摩尔比	CO 转化 率/%
2.0	30	203	0.6	90.1
0.8	30	300	0.6	70.1
4.0	45	198	1.0	92.4
3.0	45	199	0.6	88.5

2.2 工业侧线试验结果

为了考察 XH-1 型催化剂在工厂实际工况下的稳定性及催化活性, 2004 年 5 月在福建省三明化工有限公司合成氨厂对 XH-1 型催化剂进行了侧线试验, 装置容积为 60 L, 侧线试验反应炉模拟“中变”反应系统的一段催化剂床层反应条件进行设计, 而且按照宽温变换催化剂选用空速要求, 系统压力为 2.0 MPa 时选取空速 2 000~2 500 h^{-1} 。该厂变换装置采用“中中低变换”工艺流程, 系统操作压力为 1.8 MPa, 半水煤气流量为 46 000 m^3/h , 一段空速为 2 000 h^{-1} , 入口 H_2S 质量浓度为 30~50 mg/m^3 , 一段入口 CO 体积分数为 25.0%~27.0%。XH-1 型催化剂侧线试验结果和运行工况对比情况分别见表 4、表 5。

表 4 XH-1 型催化剂工业侧线试验的原始数据

时间/ 月-日	压力/ MPa	空速/ h^{-1}	进口 温度/ ℃	出口 温度/ ℃	进口 CO 体积 分数/%	出口 CO 体积 分数/%	CO 转化 率/%
5-25	1.65	2150	192	264	25.1	9.0	64.1
5-30	1.70	2616	205	271	25.5	9.7	62.0
6-05	1.76	2716	207	263	25.3	9.4	62.8
6-10	1.74	2550	208	261	25.1	9.6	61.8
6-24	1.75	2400	199	262	25.2	10.8	57.1
7-08	1.70	1900	192	236	25.3	9.7	61.7
8-05	1.78	2416	182	233	25.5	10.8	57.6
8-11	1.75	2516	202	256	25.9	10.5	59.5

注: 表中数据为 2005 年试验数据。

表 5 工厂装置与侧线系统运行情况对比

	中变炉一段	中变炉二段	三段低变炉	侧线炉
催化剂类型	Fe-Cr	Fe-Cr	Co-Mo-K/ γ -Al ₂ O ₃	XH-1
催化剂装填量/t	35	30	16	0.05
反应温区/℃	320~460	350~400	200~250	180~270
单段空速/h ⁻¹	2000	2500	2500	2000~2500
汽气摩尔比	0.5	0.4	0.3	0.2~0.5
进口 CO 体积 分数/%	25.0~27.0	12.0~14.0	6.0~8.0	25.0~27.0
出口 CO 体积 分数/%	12.0~14.0	6.0~8.0	3.0~4.0	9.0~10.8
单段 CO 变换率/%	44.0	44.0	48.0	60.8

从表 4 所示工业侧线试验的运行数据来看,在入口汽气摩尔比为 0.3~0.5 时,XH-1 型催化剂单程变换率为 57.1%~64.1%;由表 5 所示工厂装置与侧线试验系统运行情况对比可知,一段 Fe-Cr 系催化剂反应温区为 320~460℃,出口 CO 体积分数为 12.0%~14.0%,单段催化剂变换率为 44.0%;而侧线试验炉的反应温区为 182~270℃,反应温度比使用 Fe-Cr 系催化剂下降了 100℃以上,出口 CO 体积分数为 9.0%~11.0%。XH-1 型催化剂完全可满足于系统压力为 2.0 MPa 时变换系统的第一段使用,可以替代 Fe-Cr 系催化剂在中压一段变换系统中的应用。

催化剂投入运行半年后卸出,其样品颗粒完整无破损,无粘合结块现象,用 YPD-200 型片剂硬度

仪(上海黄海药检仪器厂)测得其破碎强度 ≥ 150 N/cm,这充分说明了该催化剂在长期微带水状态下不粉化,机械强度高。

3 结语

XH-1 型无钾耐硫变换催化剂以镁铝尖晶石复合材料为载体,采用浸渍钴钼活性组分无煅烧技术制备。通过 60 kg 催化剂中试放大生产及半年中压变换系统工业侧线试验,结果表明该催化剂机械强度高,反应温度比使用中温变换 Fe-Cr 系催化剂低 100℃以上,在中压(2.0 MPa)、低汽气比(0.3~0.6)反应条件下活性优于国内外同类产品。不仅可用于高压变换系统,而且工业侧线试验结果显示其有望用于“中低压变换”系统中替代 Fe-Cr 系催化剂。

参考文献

- [1] Newsome D S. The water gas shift reaction[J]. Catal Rev Sci Eng, 1980, 21(2): 275-318.
- [2] Xie Xiao-fan, Yin Heng-bo, Dou Bo-sheng, et al. Characterization of a potassium-promoted cobalt-molybdenum/alumina water-gas shift catalyst [J]. Applied Catalysis, 1991, 77: 187-198.
- [3] 孙海燕, 纵秋云, 余汉涛, 等. 新型 CO 耐硫变换催化剂 QCS-1 的研制和应用[J]. 化工进展, 2002, 21(6): 404-406.
- [4] 路春荣, 李芳玲, 王岱玲, 等. 国内外耐硫变换催化剂现状[J]. 化肥工业, 1997, 24(6): 13-17.
- [5] 厦门大学. 不含钾的一氧化碳变换催化剂的制备方法: 中国, 200310100497.6[P]. 2005-04-08.
- [6] 郑泉兴, 王琪, 宋健华, 等. 浸渍法制备 Co-Mo/Mg-Al₂O₃ 一氧化碳变换催化剂的 XPS 表征[J]. 厦门大学学报: 自然科学版, 2004, 43(6): 820-823. ■

2007 国际橡塑展将在广州举办

被誉为亚洲第一中国国际塑料橡胶工业展览会(国际橡塑展)将于 2007 年 5 月 21—24 日在广州中国出口商品交易会琶洲展馆(广州国际会议展览中心)隆重举行。本届展会逾 1 600 家展商,来自 20 多个国家及地区,其中奥地利、加拿大、法国、德国、印度、意大利、日本、中国、中国台湾省、英国及美国等 10 多个国家及地区组织展商参加。展场占用 11 个展馆,面积高达 102 000 m²。

目前,中国已跻身世界塑料大国行列,塑料加工机械、塑料制品的产量及塑料树脂的消费量已分别位居世界第一、第二及第三。2006 年 1 月至 11 月份,中国塑料产量达 2 518.2 万 t,同比增长 19.32%。预计在“十一五”期间,塑料制品产量将以双位数大幅增长,塑料再生

用行业更将备受重视。

“2007 国际橡塑展”是连续第 18 届荣获欧洲塑料和橡胶工业机械制造商协会(EUROMAP)独家赞助的中国橡塑展览会,并由雅式展览服务有限公司主办,中国对外贸易中心(集团)、国家轻工业联合会中国塑料加工工业协会、广东省塑料工业协会及杜塞尔多夫展览(中国)有限公司共同协办,并获得多个海内外专业协会大力支持。

业内人士凡于 www.2456.com/chinaplas 进行网上观众登记,均可免费获赠入场券费和刊有 1 600 多家供货商联系资料的大会会刊 1 本,及“2007 国际橡塑展”限量版礼物 1 份。欲了解更多信息请登陆上述网站。(翟瑞平)