

低密度铁系变换催化剂的开发与应用

梅丽伟

青岛联信催化材料有限公司 山东青岛 266300

【摘要】通过共沉淀法能够开发出一种低密度铁系变换催化剂,在不同空速下,将这种催化剂与工业催化剂的耐热前后性能做出来对比研究,并对其抗水浸泡性进行研究分析,得出该低密度铁系变换催化剂的低温活性良好,且具备良好的抗水浸泡性能和耐热性能,并且该催化剂活性比较高,密度较低,且稳定性能良好,具有较好的应用效果,值得推广应用。

【关键词】低密度; 催化剂; 铁系变换; 开发; 应用

在生产生活中,氢气的应用范围比较广,几乎各行各业均能够对其有应用需求,现阶段,在工业生产中,大规模制氢通常是以水煤气化法以及烃类蒸汽转化法来实现,在这里变换反应发挥的作用较大,铁系变换催化剂也是利用变换反应来实现的,目前,铁系变换催化剂这项技术已趋于成熟,但将其应用于工业之中仍存在问题有待解决,主要表现为催化剂低温状态下的活性比较差,且起活温度高,同时,催化剂的堆密度比较大,并且缺乏耐沸水能力,时常会出现遇水粉化的情况,为了使这些问题得到有效解决,本文对一种低密度铁系变换催化剂进行开发和应用研究。

1 低密度铁系变换催化剂的开发

1.1 低密度铁系变换催化剂的制备

1.1.1 所需原料及设备

该催化剂在制备过程中所需的原料及设备包括以下几种:

- ①工业级七水硫酸亚铁;
- ②工业级无水硫酸铜;
- ③工业级氢氧化钠;
- ④工业级铬酐;
- ⑤数显恒温水浴锅;
- ⑥数显电动搅拌器;
- ⑦ 10~20 目筛子;
- ⑧循环水式多用真空泵;
- ⑨布式漏斗及环球烧杯若干。

1.1.2 制备技术

该催化剂主要通过共沉淀法这一技术工艺进行制备。共沉淀法主要指的是在溶液之中包含两种及以上的阳离子,这些阳离子通过均相在溶液中共存,将沉淀剂加入,通过沉淀反应之后,能够获取各类成分均一的沉淀,这种技术工艺通常用于制备两种及以上金属元素的复合化合物超细粉体。此方法的优势在于,其能够通过溶液之中各类化学反应直接获取纳米粉体,且这种材料

的成分比较均一。

1.2 低密度铁系变换催化剂的性能评价

该催化剂通过适当沉淀和老化,并加入结构助剂以及活性助剂,使催化剂具备良好的低温活性,并降低了堆密度,其性能评价主要通过性能试验来进行。

1.2.1 抗水浸泡性能物化性能评价

抗水浸泡性能的测试主要是通过水泡试验来完成的,通过水泡试验来测试和观察催化剂强度在试验前后发生的变化,从而对其抗水浸泡性能进行表征,具体试验内容如下:

将适量催化剂放置到适量纯净水之中静置,静置时间设定为 1h,然后取出催化剂,并将其晾干,使用智能颗粒强度测定仪对催化剂的抗压碎强度进行测试。取相同量的工业催化剂,对工业催化剂同样采取水泡试验,然后对两种催化剂的抗压碎强度以及颗粒完整度进行对比,经试验得出以下结果(见表 1):

表 1 该催化剂与工业催化剂的抗水浸泡性能对比

项目	抗压碎强度 (N/cm)	颗粒完整度
该催化剂泡水前	316	完整
该催化剂泡水后	150	完整,未出现粉化以及破碎
工业催化剂泡水前	295	完整
工业催化剂泡水后	10	部分粉碎,部分裂纹

从表 1 之中可以了解到,该催化剂通过水泡试验之后,虽然在抗压碎强度方面出现降低,但该催化剂并未出现粉化以及破碎情况,并且颗粒完整度较好,而工业催化剂通过泡水试验之后,其抗压碎强度不仅有了大幅度的降低,而且在颗粒完整度方面表现较差,出现严重的破碎和裂纹,这说明该催化剂的抗水浸泡性能良好。此外,该试验还对两种催化剂的物化性能进行了对比,对比结果见表 2。

表 2 该催化剂与工业催化剂的物化性能对比

项目	该催化剂	工业催化剂
形状及颜色	圆柱体, 棕褐色	圆柱体, 棕褐色
外形尺寸 (mm)	Φ9.0* (7.0~9.0)	Φ9.0* (7.0~9.0)
抗压碎强度 (N/cm)	316	295
堆密度 (kg/L)	1.20~1.30	1.30~1.45
W (Fe ₂ O ₃), %	> 80	> 80

1.2.2 活性评价

该催化剂活性评价主要是通过卫星加压活性评价

装置来完成, 该装置的结构流程见图 1。

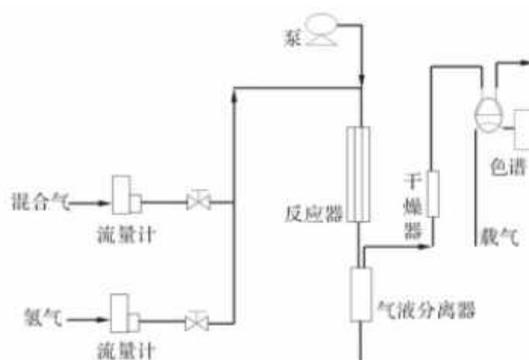
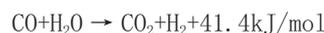


图 1 微型加压活性评价装置结构流程图

当氢气以及混合料气通过减压阀实现减压后, 经质量流量计对流量进行控制进入到反应器之中, 并在反应器顶部同水之间混合预热, 然后同催化剂床层之间产生接触, 并发生反应, 完成反应之后会产生气体, 并先后从气液分离器和干燥器经过, 干燥之后便进入到气相色谱仪, 然后采用热导池检测法对尾气各类成分进行分

析, 其反应原理为:



此次研究对该催化剂与工业催化剂均进行了上述试验, 并对两种催化剂的活性性能进行了对比分析, 对比结果见表 3。

表 3 两种催化剂的活性评价对比

项目	干气空速 (h ⁻¹)	反应温度 (°C)	CO 转化率 (%)	
			耐热之前	耐热之后
该催化剂	2500	280	34.9	21.8
		350	91.1	85.3
工业催化剂	2500	280	18.0	15.7
		350	89.7	83.1
该催化剂	6000	280	12.0	5.5
		350	80.8	65.3
工业催化剂	6000	280	7.3	3.9
		350	79.7	63.6

从表 3 中可以观察到, 在干气空速不同的情况下, 当反应温度达到 350°C 时, 两种催化剂在耐热之前以及耐热之后均能够表现为非常好的活性, 且耐热性也表现得较为良好, 当反应温度达到 280°C 的情况下, 该催化剂同工业催化剂之间对比而言, 具有更好的低温活性, 特别是当干气空速较低的情况下, 这种低温活性表现得

更为明显。

2 低密度铁系变换催化剂的实际应用

现阶段, 低密度铁系变换催化剂已经投入实际应用之中, 例如, 中国石化便对该催化剂进行了广泛的应用, 该催化剂的应用能够以其优越的性能提升催化剂的使用效率, 不仅发挥了较好的使用效果, 而且还节约

了催化剂的使用数量,从而为企业降低了生产成本,提升了经济效益,以中石化扬子分公司为例,催化剂实装密度可达 1.27kg/L,之前使用的中变催化剂的密度可达 1.37kg/L,通过实际使用使得该催化剂装填量减少

2t。

当该装置正式开始运行工作之后,装置运行半年之后,中变反应器出口的气体构成见表 4。

表 4 中变反应器出口气体构成(体积分数:%)

项目	CO	CO ₂	H ₂	CH ₄
指标值	<3			
06~10	1.58	19.34	75.79	3.24
06~20	1.89	18.82	78.51	0.74
07~10	2.01	17.32	77.62	3.00
07~20	1.44	17.50	80.36	0.70
08~10	2.38	15.71	77.80	4.08
08~20	2.09	19.54	76.34	1.96
09~10	1.17	20.10	75.80	2.87
09~20	1.05	18.63	77.61	2.67
10~10	1.68	17.26	78.89	2.13
10~20	1.34	30.62	66.67	1.31
11~10	0.68	20.43	78.12	0.70

从表 4 之中可以观察到,在中变反应器的出口排出的尾气成分之中,CO 的含量与设计指标相比均较低。此装置自从运行以来,中变床压降可持续达到 20kPa 左右,这说明压降未产生明显的变化,进而说明该催化剂在实际应用之中并未发生粉化情况,并且该催化剂具备良好的应用性能。此外,在对该催化剂进行实际应用的过程中,应该坚持循序渐进的原则,需要对此催化剂进行试用,当试用效果稳定后,方可大批、系统的进行全面应用,从而确保该催化剂应用的安全性。

3 结束语

此次开发的催化剂主要是通过共沉淀法来进行制备的,通过适当沉淀和老化条件,同时加入有效的结构助剂以及活性助剂,使催化剂的堆密度得以有效降低,并且使其具备良好的低温活性以及稳定性。与此同时,通过试验可以了解到,该催化剂还具备良好的抗水浸泡能力,遇到水之后并不会出现粉化破碎情况,此外,通过对该催化剂进行实际应用可以了解到,该催化剂在应用的过程中能够减少装填质量,并且还能够满足工业装置运行过程中的需要,所以该催化剂具有良好的应用价值,能够提升社会效益,值得推广应用。

【参考文献】

- [1] 孙晓明,翟西平.KLB-101 低密度铁系变换催化剂的工业应用 [J]. 齐鲁石油化工, 2017(04):45-47.
- [2] 闫青云,赵朝成,王帅军. α -Fe₂O₃/g-C₃N₄ 光催化剂的制备及性能研究 [J]. 应用化工, 2018(5): 858-862.
- [3] 王建华. 烃类蒸汽转化制氢工艺发展综述 [J]. 齐鲁石油化工, 2011 (4): 339-345.
- [4] 李速延,周晓奇.CO 变换催化剂的研究进展 [J]. 煤化工, 2017 (2): 31-33.
- [5] 宗凤丽,祁德祥. 高温变换催化剂的微观结构对其理化性能的影响 [J]. 化学工业与工程技术, 2008 (5): 14-16.