

抗相变耐硫变换催化剂的表征及性能研究

梅丽伟

青岛联信催化材料有限公司 山东 青岛 266300

【摘要】通过特殊工艺对镁铝尖晶石进行制备,并将其作为载体,通过浸渍法对耐硫变换催化剂进行制备,采用原粒度反应装置来对该催化剂活性进行评价,并通过 300h 稳定性试验来测试该催化剂的稳定性,对催化剂反应前后进行 BET、XRD 以及 SEM 表征,同时和工业催化剂实施对比。研究结果证实,该催化剂具有活性好、机械强度较高的特点,并且在高汽气比以及高压的情况下,该催化剂的抗相变性能比较强,结构也比较稳定。

【关键词】抗相变;耐硫变换催化剂;表征;性能

现阶段,耐硫变换催化剂的制备主要是通过混捏法来实现的,氧化镁同氧化铝之间未能够实现完全结合,从而无法形成镁铝尖晶石,造成反应时出现相变,并造成催化剂孔容以及比表面积减小,并使催化剂表面结构受到一定的损坏,且其活性成分也受到覆盖,使催化剂使用寿命受到严重影响。而通过溶胶-凝胶法、沉淀法以及水热法制备成的载体,具有成本高、工序复杂等突出问题,所以对抗相变性强、绿色环保、低成本的耐硫变换催化剂进行制备是研究重点。

1 试验研究

1.1 制备催化剂

该耐硫变换催化剂主要是以无定型、多孔的氧化铝以及镁溶胶当做原料的,通过混捏、干燥以及焙烧等工艺程序来对载体进行制备的,在将其向钴钼活性溶液之中浸渍,同时加入适当活性助剂,从而制备成该催化剂。

1.2 活性评价

对该催化剂进行活性评价,主要是通过高压原粒度固定床反应器——色谱联用装置来完成的,试验装置见图 1。

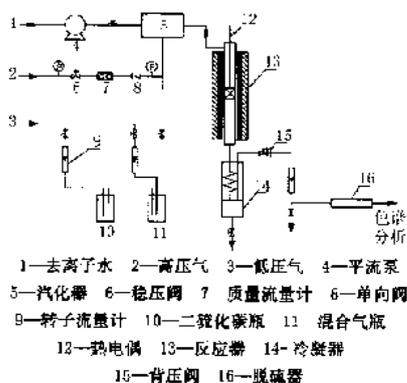


图 1 变换实验装置图

按照相应的配比对低压原料气进行配置,系统压力设置为常压,空速设置为 750h^{-1} ,反应器升温至 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 的情况下,将硫化氢 ($20\text{g}/\text{m}^3$) 配入到系统之中,进行硫化催化剂,直到反应器的温度由 $420\text{ }^\circ\text{C}$ 开始下降的情况下,将配硫停止。完成硫化后,将已经完成配置的高压原料气使用压力调节器进行稳压,从而保证压力能够保持在所需范围之内,先后流经质量流量计以及汽化器,使用高压平流泵将去离子水想汽化器之中打入,完成混合之后,将其向反应器之中引入。通过 TCD 检测器和在线气相色谱仪对产物进行分析,色谱柱是 TDX-01,柱长 2m,通过外标法进行分析。

对催化剂进行活性测试,同时进行稳定性测试,测试条件如下:

- ①催化剂装填量: 30ml;
- ②原料气组成: $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2=45\%/5\%/0.5\%/45.5\%$;
- ③反应压力及汽气比: 4MPa, 1.36;
- ④反应温度: $350\text{ }^\circ\text{C}$;
- ⑤干气空速: 2200h^{-1} ;
- ⑥持续运行时间: 300h。

1.3 催化剂表征

对催化剂反应前后进行 BET、XRD 以及 SEM 表征。其中,催化剂 XRD 表征采用 X 射线衍射仪完成,通过 $\text{Cu K}\alpha$ 射线进行扫描,电流设置为 30mA,电压设置为 40kV,扫描范围在 $5^\circ \sim 70^\circ$ 之间,扫描速率设置为 $4^\circ/\text{min}$;催化剂孔径分布以及比表面测定主要是通过全自动物理化学吸附仪完成的,将高纯氮作为吸附质,并在 $-196\text{ }^\circ\text{C}$ 的液氮温度条件下进行吸附;催化剂形貌分析通过环境电子显微镜完成。

2 试验结果及讨论

2.1 催化剂物化性能

分析了该催化剂反应前后的物化性能指标, 分析结果如表 1 所示。

表 1 催化剂反应前后的物化性能

时间	强度 (N/cm)	比孔容 (ml/g)	比表面积 (m^2/g)	平均孔径 (nm)
反应前	151.8	0.396	162.2	9.78
反应后	135.1	0.471	177.2	10.63

通过 300h 的反应之后, 该催化剂的比孔容以及比表面积均有所提高, 这表明该催化剂通过长时间反应之后, 催化剂的孔结构稳定性会增强, 而对于比孔容和比表面积均得到提升的原因可能是因催化剂上面存在闭孔, 在进行反应时, 这些闭孔会被打开, 对于反应之后形成的强度保留率, 该催化剂可达 89%。这表明在进行反应之后, 催化剂强度出现下降, 但是同工业催化剂相比, 该催化剂的强度稳定性较占优势 (工业催化剂强度保留率为 73.1%)。

2.2 孔径分布

该催化剂与工业催化剂的孔径分布如图 2 和图 3 所示。

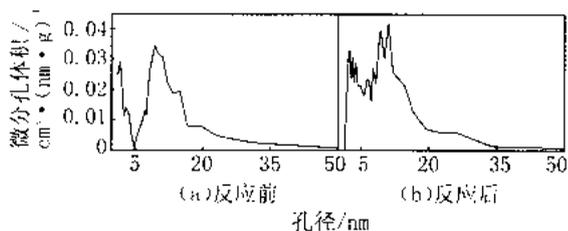


图 2 该催化剂反应前后的孔径分布

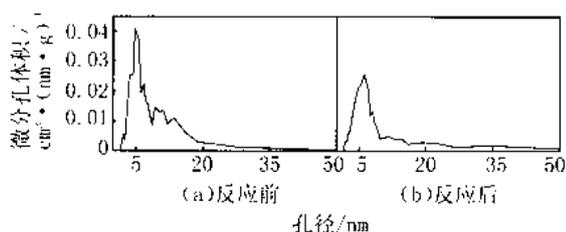


图 3 工业催化剂反应前后的孔径分布

从图中可以看出, 该催化剂与工业催化剂的孔径主要是 5nm ~ 20nm 的中孔, 通过反应后, 孔径分布未出现明显变化, 但是根据表 1 中的平均孔径数据能够了解到, 反应之后的孔径均稍有增加。

2.3 催化剂 XRD 表征

取适量本次研究的催化剂以及工业催化剂, 分别对两种催化剂反应前后进行 XRD 分析, 分析结果见图 4 以及图 5。

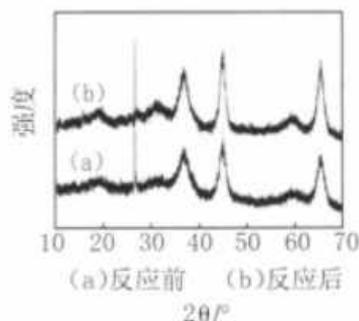


图 4 本次研究催化剂反应前后 XRD 图

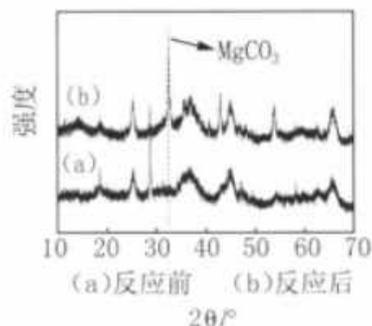


图 5 工业催化剂反应前后 XRD 图

从图 4 中可以观察到, 并未出现明显的钴铝氧化物特征峰以及硫化物特征峰, 这表明, 在载体表面, 活性组分处于高度分散状态, 同时, 从图 4 中还能够观察到, 该催化剂的物相主要为 MgAl_2O_4 , 在发生反应之后, 其结构比较稳定, 并且未发生明显的相变。但从图 5 之中可以观察到, 出现的碳酸镁峰比较明显, 并且存在水合峰, 但比较轻微, 产生这种情况的主要原因在于所制备的镁铝尖晶石的结构并不具备稳定性; 同时也表明本次研究的催化剂通过特殊工艺制备的镁铝尖晶石的结构, 与工业催化剂相比更加具备稳定性, 并且在抗相变能力方面也比较强, 并未出现处于游离状态的氧化镁和氧化铝。

2.4 催化剂 SEM 表征

在本次研究中, 还对催化剂 SEM 表征进行了观察分析, 分别为本次研究的催化剂以及工业催化剂反应前后的 SEM 图像。通过对 SEM 图像进行研究和观察可以了解到, 催化剂的表面比较粗糙, 并且还出现了孔结构, 通过 300h 反应之后, 两种催化剂都并未出现显著的烧结现象。

2.5 活性评价

对此次研究的催化剂与工业催化剂之间实施活性对比试验, 两者的对比试验结果见表 2。

表 2 两种催化剂活性对比试验结果

序号	压力 (MPa)	汽气比	温度 (°C)	进口 CO (%)	空速 (h ⁻¹)	转化率 1 (%)	转化率 2 (%)
1	0.8	0.63	200	33.7	2000	50.3	81.9
2	2.0	0.63	230	34.1	2000	88.1	91.4
3	3.0	0.63	260	33.7	2000	88.7	93.6
4	4.0	1.36	350	40.3	2200	93.3	93.8
5	8.0	1.36	350	40.1	2200	92.8	93.7

注：转化率 1 是指工业催化剂的转化率；转化率 2 是指本次研究催化剂的转化率。

从表 2 之中可以观察到，此次研究催化剂的 CP 转化率要比工业催化剂 CO 转化率更大，这表明本次研究的催化剂低温初始活性与工业催化剂低温初始活性相比表现的更具优势。与此同时，在高压环境下，在初始变换活性方面，此次研究催化剂与工业催化剂相比更具优势。

2.6 稳定性试验

当反应压力达到 4MPa，反应温度达到 350℃，汽气比达到 1.36，干气空速达到 2200h⁻¹ 的情况下，通过原粒度反应装置对本次研究的催化剂进行性能评价试验，且保证试验时间在 300h 以上，所得出的试验结果见图 6 所示。

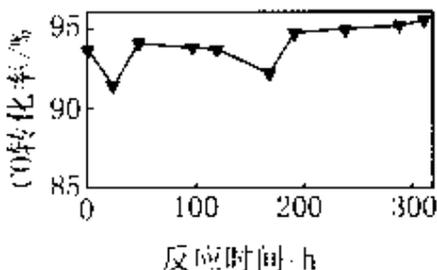


图 6 本次研究催化剂的稳定性试验结果

从图 6 之中可以观察到，本次研究催化剂的 CO 转化率能够持续保持在 91% 之上，这说明该催化剂的活性比较好，并且该催化剂结构的稳定性也表现得比较突出，可在工业生产过程中高汽气比以及高压等恶劣环境之中推广应用。

3 结束语

通过此次研究，主要是通过试验的方式，将研究的催化剂与工业催化剂进行各方面性能对比。通过试验对比结果表明，本次研究催化剂的结构稳定性以及活性均比工业催化剂更具优势，尤其是在抗相变性能的对比，其优势表现的尤为明显。同时，通过研究还能够明确，本次研究催化剂在各种工艺条件之下，其活性均能够表现出良好的状态，特别是在高汽气比以及高压等特殊、恶劣的生产环境之中比较适用。可见，本次研究的催化剂的性能比较优越，可在工业生产之中得到推广和应用。

【参考文献】

- [1] 薛经纬, 王龙江, 于元章等. 自硫化型耐硫变换催化剂的性能及结构表征 [J]. 青岛科技大学学报 (自然科学版), 2011, 32(004): 351-355.
- [2] 祝伟, 张孝光, 李国旗等. 齿球形 CoMo/MgO-Al₂O₃ 耐硫变换催化剂的制备及性能 [J]. 广东化工, 2018, 045(012): 111-113.
- [3] 王立群. 耐硫变换催化剂使用、硫化中出现的问题及建议 [J]. 化工设计通讯, 2011(05): 16-19.
- [4] 郭建功, 张勇, 周晓奇等. 新型耐硫变换催化剂研究及工业应用 [J]. 工业催化, 2010, 18(9): 55-58.