

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

B01J 29/10 (2006.01)

C10K 3/02 (2006.01)



# [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710171813.7

[43] 公开日 2008年7月16日

[11] 公开号 CN 101219392A

[22] 申请日 2007.12.6

[21] 申请号 200710171813.7

[71] 申请人 上海大学

地址 200444 上海市宝山区上大路149号

[72] 发明人 程红伟 丁伟中 鲁雄刚 张玉文  
艾馨鹏

[74] 专利代理机构 上海上大专利事务所  
代理人 顾勇华

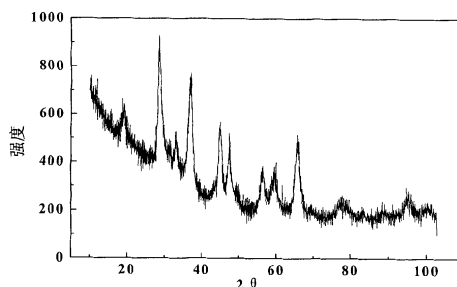
权利要求书2页 说明书6页 附图1页

## [54] 发明名称

焦炉煤气制备富氢燃气的催化剂及其制备方法

## [57] 摘要

本发明涉及一种焦炉煤气制取富氢燃气的催化剂及其制备方法，属焦炉煤气催化裂化工艺及催化剂技术领域。本发明催化剂以超稳Y分子筛和氧化铝为载体，以镍或钴为活性组分，以碱金属或碱土金属以及稀土或稀土与过渡族金属氧化物固溶体作为助剂。催化剂的制备方法主要采用超声波浸渍法。本发明方法制得的催化剂其比表面积大，金属分散性好，且具有使用寿命长、抗积碳能力强和开环能力优良等特点。在常压、固定床反应器、反应温度750~850℃、水碳比1.0~2.0、气体反应空速 $0.5 \sim 1.0 \times 10^4 \text{h}^{-1}$ 条件下，高温焦炉煤气中焦油组分模型化合物甲苯完全转化为 $\text{H}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、CO和 $\text{CO}_2$ 。本发明方法制得的催化剂是一种优良的高温焦炉煤气制取富氢燃气的催化剂。



1、一种焦炉煤气制取富氢燃气的催化剂,其特征在于具有以下的组成及重量百分比:

超稳 Y 分子筛 (硅铝比为 5~8%)	30~60%
氧化铝	20~50%
镍或钴	3~15%
碱金属或碱土金属	0.5~5.0%
稀土或稀土与过渡族金属氧化物固溶体	10~20%

所述的超稳 Y 分子筛的粒径为 100~200 目,相对结晶度为 70~80%,晶胞常数为  $24.42\sim 24.52\times 10^{-12}\text{m}$ ,比表面积为  $800\sim 900\text{m}^2/\text{g}$ , $\text{Na}_2\text{O}$  的含量为 0~1.5%,崩塌温度  $\geq 1030^\circ\text{C}$ ;

所述的氧化铝的主晶相为  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,粒晶为 100~200 目,堆密度为  $0.6\sim 0.8\text{g}/\text{cm}^3$ ,比表面积为  $200\sim 300\text{m}^2/\text{g}$ ,孔体积为  $0.4\sim 0.5\text{m}^3/\text{g}$ , $\text{Na}_2\text{O}$  的含量为 0~0.2%;

所述的碱金属为 Li、Na、K 中的任一种;所述的碱土金属为 Mg、Ca、Ba 中的任一种;

所述的稀土或稀土与过渡族金属氧化物固溶体为: $\text{Ce}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{La}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  ( $0.2\leq X\leq 0.8$ )、 $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  ( $0.1\leq X\leq 0.9$ )、 $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$  ( $0.1\leq X\leq 0.9$ ) 和  $\text{Ce}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$  ( $0.1\leq X\leq 0.9$ );采用的稀土和过渡金属的盐包括有硝酸盐、硫酸盐或氯化物,其中最适宜的为硝酸盐。

2、一种焦炉煤气制取富氢燃气的催化剂的制备方法,其特征在于具有以下的工艺过程和步骤:

(a) 按配方称取一定重量、粒径为 100-200 目的超稳 Y 分子筛和氧化铝粉体,在  $80\sim 100^\circ\text{C}$  干燥 3~5 小时,备用;

(b) 以去离子水或乙醇为溶剂,按化学计量比在  $50\sim 80^\circ\text{C}$  温度范围内配制稀土或稀土与过渡族金属的盐溶液,然后向其中分别加入一定量上述(a)步骤中准备的超稳 Y 分子筛和氧化铝粉体;充分搅拌后,放入超声波水槽中超声浸渍 1~3 小时;并隔夜常温浸渍 15~24 小时;

(c) 将上述所得的混合物在  $80\sim 150^\circ\text{C}$  下不断搅拌直至干燥;并在  $80\sim 100^\circ\text{C}$  下干燥 3~5 小时后,于  $400\sim 800^\circ\text{C}$  温度下焙烧 4~5 小时,最后将所得固体粉碎成粉末,取 100~200 目范围内的粉体作为催化剂载体,备用;

(d) 按化学计量比配制好碱金属或碱土金属以及镍或钴的盐溶液,加入一定量的

上述作为载体的粉体，充分搅拌后，放入超声波水槽超声浸渍 1~3 小时，并隔夜常温浸渍 15~24 小时；

(e) 将上述充分浸渍后的混合物在 80~150℃下不断搅拌直至干燥；并再在 80~100℃干燥 3~5 小时，然后添加少量作为粘合剂的聚乙烯醇溶液；将混合物在 50~100MPa 压力下于模中挤压成型；然后在 400~800℃下焙烧 3~8 小时，经粉碎、过筛，得粒径为 20~40 目的颗粒，即为所需的催化剂。

3、如权利要求 2 所述的一种焦炉煤气制取富氢燃气的催化剂的制备方法，其特征在于：所述的超声波浸渍的条件为：频率  $42 \pm 2.5$  千赫兹，射频输出功率 80~135 瓦，加热功率 185 瓦，超声时间 1~3 小时。

## 焦炉煤气制备富氢燃气的催化剂及其制备方法

### 技术领域

本发明涉及一种焦炉煤气制取富氢燃气的催化剂及其制备方法，属焦炉煤气催化裂化工艺及催化剂技术领域。

### 背景技术

焦炭是钢铁企业必不可少的原料，我国是一个钢铁生产大国，同时也是焦炭生产大国。2005年全国焦炭产量约为2.3亿吨，居世界第一。若按每一吨焦的净煤气发生量 $420\text{Nm}^3$ 计算，则全国总煤气量已达到966亿 $\text{Nm}^3$ 。其当多独立的焦化厂由于找不到合适的用途，大量的煤气通过点“天灯”的方式白白烧掉，或直接排入大气，造成能源的浪费和环境的污染。只有少数钢铁企业利用焦炉煤气富含氢量大价廉的特点，通过变压吸附（PSA）工艺提纯氢气作为冶炼过程的保护气，但这种制氢方法只涉及焦炉煤气中原有氢气组分的提纯，大量含有较高物理热和化学能的其它组分（甲烷、甲苯、苯和萘等芳烃）均未能合理利用。因此，以钢铁制造流程中产生的高温焦炉煤气作为制备富氢燃气的原料，将成为焦炉煤气合理利用的最佳选择。

高温焦炉煤气制备富氢燃气需要经过除尘、高温脱硫、煤焦油催化裂解、甲烷重整和水煤气变换等一系列过程。其中，煤焦油的催化裂解尤为重要。焦炉煤气中的焦油蒸汽，其量虽少，但易堵塞管道，腐蚀设备，极不利于生产的正常运行，一直是煤化工领域的“老大难”问题。所以，合理的净化措施是高效利用焦炉煤气必不可少的过程。以往的简单水洗、过滤等冷凝净化处理办法，只是把焦油从气体中分离出来，未能充分利用焦油本身的能量。利用催化剂对高温焦炉煤气中的焦油进行催化裂解步骤，既是实现终端氢组分大幅度增加的重要过程，也是充分合理利用焦炉煤气物理显热的主要技术环节和措施。

加氢裂化催化剂主要用于石脑油、重油和渣油为原料的制汽油、柴油过程。目前商品化的加氢裂化催化剂主要是以 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、分子筛以及 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和分子筛的混合物作为载体，钨（钨）、钴或钨（钨）、镍双组分的硫化物作为活性组分，并添加P、B等元素作为助剂。此类催化剂的不足点是高温（ $800\sim 900^\circ\text{C}$ ）活性小，开环能力弱，只有在高压的条件下才能满足使用要求。

在公开号为CN1464031A的发明专利中，加氢精制催化剂以氧化铝加入1~40%

(质量分数)的氧化钛后的混合物作为载体,以钼、镍、钴等 VIII 和 VIB 族的金属硫化物为活性金属组分,并加入 VA 族和/或 VIIA 族某些非金属元素为助剂。该催化剂对煤焦油加氢精制生产优质石脑油、优质柴油和优质柴油调和组分有很好的效果,但反应器入口氢分压压力大(15.0MPa),体积空速低(0.4~4.0h<sup>-1</sup>),高温(800~900℃)稳定性差,且开环能力弱。

在公开号为 CN1458238A 的发明专利中,催化剂含有一种载体组分和一种改性 Y 沸石以及一种或两种贵金属组分。该催化剂的独特之处在于将贵金属加氢组分担载在载体组分上,而改性超疏水 Y 沸石上不含有加氢组分,其抗积碳能力较好,中间馏分油选择性高,但采用的贵金属(Pt 和 Pd)含量较高,使得催化剂制备成本昂贵,难以实现大规模工业应用,且高温(800~900℃)稳定性和开环能力较差。

## 发明内容

本发明的目的是提供一种高温稳定性好、芳烃开环能力强且成本低廉的催化剂的制备方法。

本发明一种焦炉煤气制取富氢燃气的催化剂,其特征在于具有以下组成及重量百分比:

超稳 Y 分子筛(硅铝比为 5~8%) 30~60%

氧化铝 20~50%

镍或钴 3~15%

碱金属或碱土金属 0.5~5.0%

稀土或稀土与过渡族金属氧化物固溶体 10~20%

所述的超稳 Y 分子筛的粒径为 100~200 目,相对结晶度为 70~80%,晶胞常数为  $24.42\sim 24.52\times 10^{-12}\text{m}$ ,比表面积为 800~900m<sup>2</sup>/g,Na<sub>2</sub>O 的含量为 0~1.5%,崩塌温度  $\geq 1030^\circ\text{C}$ ;

所述的氧化铝的主晶相为  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,粒晶为 100~200 目,堆密度为 0.6~0.8g/cm<sup>3</sup>,比表面积为 200~300m<sup>2</sup>/g,孔体积为 0.4~0.5m<sup>3</sup>/g,Na<sub>2</sub>O 的含量为 0~0.2%;

所述的碱金属为 Li、Na、K 中的任一种;所述的碱土金属为 Mg、Ca、Ba 中的任一种;

所述的稀土或稀土与过渡族金属氧化物固溶体为:  $\text{Ce}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{La}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  ( $0.2\leq x\leq 0.8$ )、 $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  ( $0.1\leq x\leq 0.9$ )、 $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$  ( $0.1\leq x\leq 0.9$ ) 和  $\text{Ce}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$  ( $0.1\leq x$

$\leq 0.9$ ); 采用的稀土和过渡金属的盐包括有硝酸盐、硫酸盐或氯化物, 其中最适宜的为硝酸盐。

本发明一种焦炉煤气制取富氢燃气的催化剂的制备方法, 其特征在于具有以下的工艺过程和步骤:

(a) 按配方称取一定重量的、粒径为 100-200 目的超稳 Y 分子筛和氧化铝粉体, 在 80~100°C 干燥 3~5 小时, 备用;

(b) 以去离子水或乙醇为溶剂, 按化学计量比在 50~80°C 温度范围内配制稀土或稀土与过渡族金属的盐溶液, 然后向其中分别加入一定量上述(a)步骤中准备的超稳 Y 分子筛和氧化铝粉体; 充分搅拌后, 放入超声波水槽中超声浸渍 1~3 小时; 并隔夜常温浸渍 15~24 小时;

(c) 将上述所得的混合物在 80~150°C 下不断搅拌直至干燥; 并在 80~100°C 下干燥 3~5 小时后, 于 400~800°C 温度下焙烧 4~5 小时, 最后将所得固体粉碎成粉末, 取 100~200 目范围内的粉体作为催化剂载体, 备用;

(d) 按化学计量比配制好金属或碱土金属以及镍或钴的盐溶液, 加入一定量的上述作为载体的粉体, 充分搅拌后, 放入超声波水槽超声浸渍 1~3 小时, 并隔夜常温浸渍 15~24 小时;

(e) 将上述充分浸渍后的混合物在 80~150°C 下不断搅拌直至干燥; 并再在 80~100°C 干燥 3~5 小时, 然后添加少量作为粘合剂的聚乙烯醇溶液; 将混合物在 50~100MPa 压力下于模中挤压成型; 然后在 400~800°C 下焙烧 3~8 小时, 经粉碎、过筛, 得粒径为 20~40 目的粉体, 即为所需的催化剂。

本发明方法中, 所采用的超声波浸渍的条件为: 频率  $42 \pm 2.5$  千赫兹, 射频输出功率 80~135 瓦, 加热功率 185 瓦, 超声时间 1~3 小时。

本发明催化剂制备方法中, 采用了碱金属或碱土金属以及稀土和过渡金属氧化物固溶体作为助剂, 显著提高了催化剂的抗积碳能力, 使催化剂的寿命得以延长; 同时采用超声波浸渍法, 使活性组分 Ni、Mg、Li、K 等元素得到良好地分散, 能大大提高催化剂的活性。

本发明方法制得的催化剂具有较高的反应活性和很高的选择性。在常压、固定床反应器、反应温度 750~780°C、水碳比 1.0~2.0、气体反应空速  $0.5 \sim 1.0 \pm 10^4 \text{h}^{-1}$  条件下, 高温焦炉煤气中焦油组分模型化合物甲苯完全转化为  $\text{H}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}$  和  $\text{CO}_2$ 。

## 附图说明

图 1 是本发明所述碱土金属 Mg 改性催化剂的 X 射线衍射 (XRD) 图。

图 2 是本发明所述碱金属 Li 改性催化剂的 X 射线衍射 (XRD) 图。

## 具体实施方式

下面通过实施例对本发明作进一步说明。

### 实施例 1

将超稳 Y 分子筛 (硅铝比为 5.86) 和氧化铝粉末分别过筛, 取 100~200 目范围内的粉体各 80g, 在 80°C 干燥 3 小时, 备用; 以去离子水为溶剂, 将 23.048g  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、22.78g  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  和 11.492g  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和 80°C 配制成溶液, 向其中分别加入 28g 超稳 Y 分子筛和 52g 氧化铝粉体, 充分搅拌后, 放入超声渡水槽超声浸渍 2 小时, 并隔夜常温浸渍 20 小时; 将所得到的混合物在  $100 \pm 10^\circ\text{C}$  不断搅拌直至干燥, 并在 100°C 温度下干燥 3 小时后, 在 650°C 温度下焙烧 4 小时, 最后将所得固体成粉末, 取 100~200 目范围内的粉体作为载体。

取 2.780g  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和 0.512g  $\text{KNO}_3$  用去离子水配成溶液, 向其中加入 5g 已制备好的载体, 充分搅拌后, 放入超声波水槽超声浸渍 2 小时后, 在  $100 \pm 10^\circ\text{C}$  不断搅拌直至干燥, 并在 80°C 干燥 3 小时后, 添加少量聚乙烯醇溶液 (质量百分比为 8%), 碾磨均匀后, 使用直径为 1.5cm 的模具, 在 45kN 的压力下 (保持压力 1 分钟) 成型后, 在 800°C 焙烧 3 小时, 升温制度为 100°C 保温 2 小时, 在 500°C 保温 3 小时, 在 800°C 保温 3 小时。最后将其粉碎、过筛, 取 20~40 目范围作为催化剂。此催化剂为  $\text{NiO-K}_2\text{O/Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.4}\text{La}_{0.2}\text{O}_{1.9}\text{-USY-Al}_2\text{O}_3$ , 其中, NiO 和  $\text{K}_2\text{O}$  的重量百分含量为 12% 和 3%。

### 实施例 2

首先, 按上述实施例 1 完全相同的方法制备粉末载体。

取 2.780g  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和 0.526g  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  用去离子水配成溶液, 向其中加入 5g 上述实施例 1 相同方法制备的载体, 充分搅拌后, 放入超声波水槽超声浸渍 2 小时后, 在  $100 \pm 10^\circ\text{C}$  不断搅拌直至干燥, 并在 80°C 干燥 3 小时后, 添加少量聚乙烯醇溶液 (质量百分比为 8%), 碾磨均匀后, 使用直径为 1.5cm 的模具, 在 45kN 的压力下 (保持压力 1 分钟) 成型后, 在 800°C 焙烧 3 小时, 升温制度为 100°C 保温 2 小时, 在 500°C 保温 3 小时, 在 800°C 保温 3 小时。最后将其粉碎、过筛, 取 20~40 目范围作为催化剂。此催化剂为  $\text{NiO-MgO/Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.4}\text{La}_{0.2}\text{O}_{1.9}\text{-USY-Al}_2\text{O}_3$ ,

其中, NiO 和 MgO 的重量百分含量为 12%和 3%。

### 实施例 3

将超稳 Y 分子筛(硅铝比为 5.86)和氧化铝粉末分别过筛,取 100~200 目范围内的粉体各 80g,在 80℃干燥 3 小时,备用;以去离子水为溶剂,将 14.7028g  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和 10.911g 的  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  在 80℃配制成溶液,向其中分别加入 14g 超稳 Y 分子筛和 26g 氧化铝粉体,充分搅拌后,放入超声渡水槽超声浸渍 2 小时,并隔夜常温浸渍 20 小时;将所得到的混合物在  $100 \pm 10^\circ\text{C}$  不断搅拌直至干燥,并在 100℃温度下干燥 3 小时后,在 650℃温度下焙烧 4 小时,最后将所得固体成粉末,取 100~200 目范围内的粉体作为载体。

取 2.717g  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和 0.250g  $\text{KNO}_3$  用去离子水配成溶液,向其中加入 5g 已制备好的载体,充分搅拌后,放入超声波水槽超声浸渍 2 小时后,在  $100 \pm 10^\circ\text{C}$  不断搅拌直至干燥,并在 80℃干燥 3 小时后,添加少量聚乙烯醇溶液(质量百分比为 8%),碾磨均匀后,使用直径为 1.5cm 的模具,在 45kN 的压力下(保持压力 1 分钟)成型后,在 800℃焙烧 5 小时,升温制度为 100℃保温 2 小时,在 500℃保温 3 小时,在 800℃保温 5 小时。最后将其粉碎、过筛,取 20~40 目范围作为催化剂。此催化剂为  $\text{NiO-K}_2\text{O/Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2\text{-USY-Al}_2\text{O}_3$ , 其中, NiO 和  $\text{K}_2\text{O}$  的重量百分含量为 12%和 2%。

### 实施例 4

首先,按上述实施例 3 完全相同的方法制备粉末载体。

取 2.717g  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和 0.744g  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  用去离子水配成溶液,向其中加入 5g 上述实施例 3 相同方法制备的载体,充分搅拌后,放入超声波水槽超声浸渍 2 小时后,在  $100 \pm 10^\circ\text{C}$  不断搅拌直至干燥,并在 80℃干燥 3 小时后,添加少量聚乙烯醇溶液(质量百分比为 8%),碾磨均匀后,使用直径为 1.5cm 的模具,在 45kN 的压力下(保持压力 1 分钟)成型后,在 800℃焙烧 3 小时,升温制度为 100℃保温 2 小时,在 500℃保温 3 小时,在 800℃保温 3 小时。最后将其粉碎、过筛,取 20~40 目范围作为催化剂。此催化剂为  $\text{NiO-MgO/Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2\text{-USY-Al}_2\text{O}_3$ , 其中, NiO 和 MgO 的重量百分含量为 12%和 2%。

上述的超稳 Y 分子筛从天津福生染料厂购得。



## 评价试验

取本发明实施例 1 中的催化剂  $\text{NiO-K}_2\text{O/Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.4}\text{La}_{0.2}\text{O}_{1.9}\text{-USY-Al}_2\text{O}_3$  在微型反应装置上进行评价, 反应温度  $800^\circ\text{C}$ , 催化剂的用量为  $0.5\text{ml}$ , 还原条件为  $500$  和  $750^\circ\text{C}$  分别还原  $0.5$  和  $1$  小时, 还原气体组成为  $10\%\text{H}_2/\text{N}_2$ 。还原气体流量为  $30\text{ml}/\text{min}$ 。裂解气的组成见表 1, 气体体积空速  $0.8 \times 10^4 \text{h}^{-1}$ , 该催化剂的物性参数和实验结果见表 2。

表 1

组成	$\text{H}_2$	$\text{N}_2$	$\text{CO}$	$\text{CO}_2$	$\text{CH}_4$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_7\text{H}_8$
体积百分含量, %	46.15	3.62	4.07	2.03	25.41	16.61	2.11

表 2

平均孔径, nm	孔容, $\text{cm}^3/\text{g}$	比表面积, $\text{cm}^2/\text{g}$	反应时间, h	$\text{C}_7\text{H}_8$ 的转化率
10.56	0.16	52.9	50	100%

## 催化剂的 X 射线衍射 (XRD) 分析

对本发明方法制得的催化剂进行 X 射线衍射 (XRD) 分析, 其结果参见图 1 和图 2。

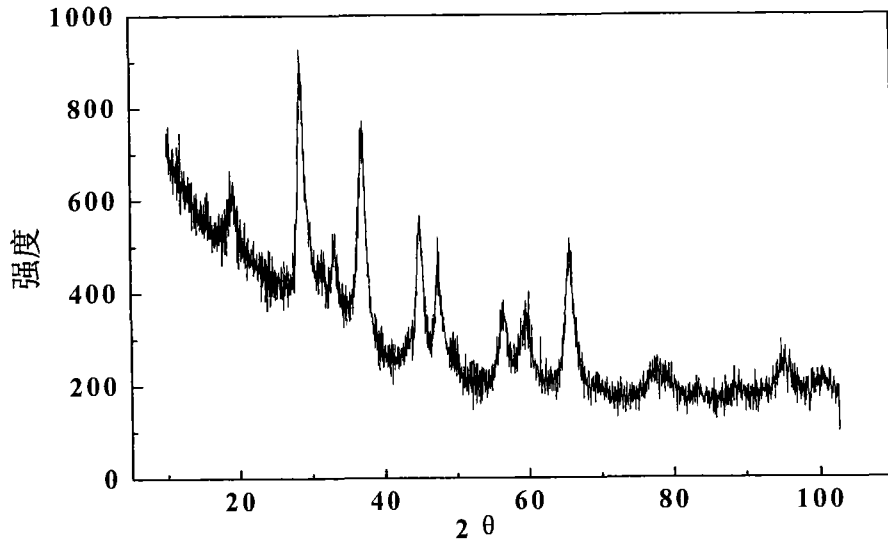


图 1

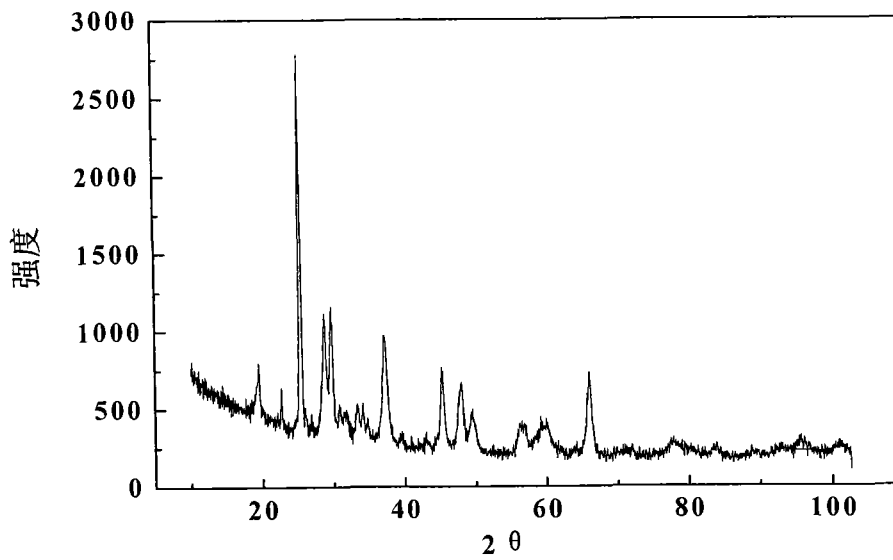


图 2