



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 116490456 B

(45) 授权公告日 2024. 09. 13

(21) 申请号 202180060210.8
 (22) 申请日 2021.07.22
 (65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 116490456 A
 (43) 申请公布日 2023.07.25
 (30) 优先权数据
 2012613.2 2020.08.13 GB
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日
 2023.01.18
 (86) PCT国际申请的申请数据
 PCT/GB2021/051891 2021.07.22
 (87) PCT国际申请的公布数据
 W02022/034283 EN 2022.02.17
 (73) 专利权人 庄信万丰股份有限公司
 地址 英国伦敦

(72) 发明人 M·巴波维奇 M·卡尔森
 M·A·肯特 A·E·理查德森
 (74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
 有限公司 11038
 专利代理师 王刚
 (51) Int.Cl.
 C01B 3/38 (2006.01)
 B01J 23/755 (2006.01)
 C01B 3/40 (2006.01)
 (56) 对比文件
 CN 102413923 A, 2012.04.11
 US 5498404 A, 1996.03.12
 审查员 任乐

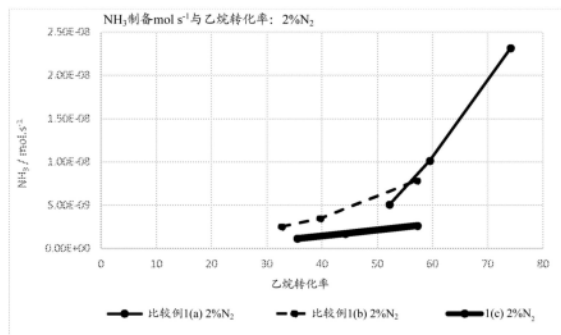
权利要求书2页 说明书10页 附图3页

(54) 发明名称

蒸汽重整

(57) 摘要

描述了一种对含有一种或多种氮化合物的烃原料进行蒸汽重整的方法,该方法包括使烃原料和蒸汽的混合物通过由一种镍蒸汽重整催化剂组成的催化剂床,该一种镍蒸汽重整催化剂置于管式蒸汽重整器中的多个外部加热管中,其中每个管具有入口、出口,烃和蒸汽的混合物被馈送到该入口,从该出口回收含有氢气、一氧化碳、二氧化碳、蒸汽、氨和甲烷的重整气体,并且至少在该管的出口处的蒸汽重整催化剂为颗粒蛋壳型蒸汽重整催化剂,该颗粒蛋壳型蒸汽重整催化剂包含2.5重量%至9.5重量%的镍,以NiO表示,其中镍被提供在催化剂表面处的层中并且层的厚度在100 μm至1000 μm的范围内。



1. 一种对含有氮气的烃原料进行蒸汽重整的方法,其中所述烃原料的氮气含量在0.1体积%至25体积%的范围内,所述方法包括使所述烃原料和蒸汽的混合物通过由一种或多种镍蒸汽重整催化剂组成的催化剂床,所述一种或多种镍蒸汽重整催化剂置于管式蒸汽重整器中的多个外部加热管中,其中每个管具有入口、出口,烃和蒸汽的所述混合物被馈送到所述入口,从所述出口回收含有氢气、一氧化碳、二氧化碳、蒸汽、氨和甲烷的重整气体,并且至少在所述管的所述出口处的蒸汽重整催化剂为颗粒蛋壳型蒸汽重整催化剂,所述颗粒蛋壳型蒸汽重整催化剂包含2.5重量%至9.5重量%的镍,以NiO表示,其中所述镍被提供在所述催化剂表面处的层中并且层的厚度在100 μm 至1000 μm 的范围内,和其中所述重整气体的氨含量基于干气体低于200ppmv。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述镍被提供在所述催化剂表面处的层中并且所述层的厚度在100 μm 至800 μm 的范围内。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述镍被负载在成型颗粒催化剂载体上,所述成型颗粒催化剂载体包含氧化铝、二氧化钛或氧化锆或碱土金属铝酸盐。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述蛋壳型催化剂的所述镍含量,以NiO表示,在2.5重量%至5.5重量%的范围内。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中所述烃原料包含甲烷、预重整气体、伴生气或天然气。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中所述烃原料被压缩至在10巴至100巴绝对压力范围内的压力。

7. 根据权利要求1所述的方法,其中所述烃原料的氮气含量在0.5体积%至25体积%的范围内。

8. 根据权利要求1-7中任一项所述的方法,其中烃原料和蒸汽的所述混合物的蒸汽与碳的比率在1.8:1至5:1的范围内。

9. 根据权利要求1所述的方法,其中烃原料和蒸汽的所述混合物在300 $^{\circ}\text{C}$ 至650 $^{\circ}\text{C}$ 范围内的入口温度下被馈送到所述管的所述入口。

10. 根据权利要求1所述的方法,其中所述管式蒸汽重整器包含多个管,所述烃原料和蒸汽的所述混合物通过所述多个管,并且通过使包含燃烧气体或合成气的热气围绕所述管流动将热量传递给所述多个管。

11. 根据权利要求1所述的方法,其中所述催化剂床由一层、两层、三层或更多层的蒸汽重整催化剂组成,其中在每种情况下,邻近所述管出口的蒸汽重整催化剂层为所述蛋壳型镍催化剂。

12. 根据权利要求11所述的方法,其中在所述管内存在两层或更多层的蒸汽重整催化剂,并且所述蛋壳型催化剂层占所述床体积的95%至5%。

13. 根据权利要求1所述的方法,其中所述重整气体的甲烷含量基于干气体小于15体积%。

14. 根据权利要求1所述的方法,其中所述重整气体的氨含量基于干气体低于100ppmv。

15. 根据权利要求1所述的方法,其中所述方法还包括:将所述重整气体冷却至露点以下以使蒸汽冷凝;以及将所述冷凝液分离以从所述重整气体中形成合成气。

16. 根据权利要求15所述的方法,其中所述冷凝液的氨含量低于400mg/L。

17. 根据权利要求15所述的方法, 其中至少一部分所述冷凝液经过再循环并且用于产生用于所述蒸汽重整方法的蒸汽。

蒸汽重整

[0001] 本发明涉及一种烃蒸汽重整以产生合成气的方法和用于实施该方法的装置。

[0002] 合成气包括氢气和碳氧化物(一氧化碳和二氧化碳),并且可含有氮气和其它气体,例如氩气和低含量的甲烷。合成气可含有较多或较少量的氢气和碳氧化物,以适于特定最终用途,诸如用于精炼厂或燃料电池的制氢、氨合成、甲醇合成、二甲醚合成,或液烃合成的费托方法。合成气通常通过蒸汽重整方法产生。

[0003] 在蒸汽重整方法中,烃原料和蒸汽以及在一些情况下还有二氧化碳的混合物在高压下通过颗粒催化剂填充管,该管借助于合适的加热介质(通常为热气混合物)进行外部加热。颗粒催化剂通常为成型单元的形式,例如具有多个通孔的圆柱体,并且通常由耐火载体材料如 α -氧化铝、铝酸钙或铝酸镁并使用合适的具有催化活性的金属如镍浸渍形成。

[0004] 烃原料通常含有少量氮,其在蒸汽重整催化剂的作用下转化成氨。合成气中不需要氨,而氨可溶于工艺冷凝液中,工艺冷凝液理想地重回到该工艺,并且目前已提出力图使氨的形成最少化的工艺。

[0005] US5498404公开了一种在减少氨形成的情况下对含氮的含碳原料进行催化蒸汽重整的方法,其中,该原料与负载型镍催化剂进行接触,该负载型镍催化剂还包括基于催化剂中镍的量计算的量为0.01重量%至10重量%的铜。优选地,该含铜催化剂用作常规镍蒸汽重整催化剂的固定床中的亚层。实施例1表明,随着铜含量增加,催化剂的蒸汽重整活性越来越低。

[0006] W02009/054830公开了通过使用具有约10%至约25%镍的第一阶段催化剂、具有小于10%镍的第二阶段催化剂和具有2%或更少的低浓度铈催化剂的最终阶段催化剂来重整天然气,而不产生过量的氨。通过减少催化剂中的镍含量和朝向出口的管的最热部分处的表面积来抑制氨的形成。然而,由于第二阶段中镍含量降低,转化率不理想地变得较低,于是需要铈催化剂来提供足够的合成气产物。贵金属催化剂对于在蒸汽重整器中大规模产生合成气而言过于昂贵,并且使用混合催化剂会增加催化剂装载、操作和排放的成本和复杂性。此外,混合催化剂在金属回收方面对于再处理而言更具挑战性。

[0007] 目前已发现,在不依赖使用铈催化剂而通过使用镍蒸汽重整催化剂的情况下,可减少氨的形成,其中,镍存在于催化剂表面的薄层中。

[0008] 相应地,本发明提供了一种对含有一种或多种氮化合物的烃原料进行蒸汽重整的方法,该方法包括使烃原料和蒸汽的混合物通过由一种、多种镍蒸汽重整催化剂组成的催化剂床,该一种、多种镍蒸汽重整催化剂置于管式蒸汽重整器中的多个外部加热管中,其中每个管具有入口、出口,烃和蒸汽的混合物被馈送到该入口,从该出口回收含有氢气、一氧化碳、二氧化碳、蒸汽、氨和甲烷的重整气体,并且至少在该管的出口处的蒸汽重整催化剂为颗粒蛋壳型蒸汽重整催化剂,该颗粒蛋壳型蒸汽重整催化剂包含2.5重量%至9.5重量%的镍,以NiO表示,其中镍被提供在催化剂表面处的层中并且层的厚度在100 μ m至1000 μ m的范围内。

[0009] 该方法中馈送的含烃原料可包括任何气态或低沸点烃原料,诸如天然气、伴生气、LPG、石油馏分、柴油、石脑油或它们的混合物,或来自化学工艺的废气,诸如精炼厂废气或

预重整气体。优选地,烃原料包括甲烷,并且可为预重整气体、伴生气或天然气。天然气是特别优选的原料。该原料可被压缩至在10巴至100巴绝对压力范围内的压力。该烃原料的压力可有效地控制整个工艺中的压力。优选地,操作压力在15巴至80巴绝对压力,更优选地20巴至50巴绝对压力范围内,因为这使该方法的性能得到增强。

[0010] 如果烃原料在压缩之前或优选地在压缩之后含有硫化合物,则可以对原料进行脱硫。脱硫可包括使用CoMo或NiMo催化剂的加氢脱硫和使用合适的硫化氢吸附剂如氧化锌吸附剂的硫化氢吸收。超纯化吸附剂可有效地用于硫化氢吸附剂的下游,以进一步保护蒸汽重整催化剂。合适的超纯化吸附剂可包括铜-氧化锌/氧化铝材料和铜-镍-氧化锌/氧化铝材料。为了有利于加氢脱硫和/或降低重整工艺中碳沉积的风险,可将氢气添加到压缩烃原料中。所得混合气体流中氢气的量可在1体积%至20体积%的范围内,但优选地在1体积%至10体积%的范围内,更优选地在1体积%至5%体积的范围内。

[0011] 如果烃原料含有其它污染物,诸如氯化物或重金属污染物,则可在重整之前,在任何脱硫的上游或下游,使用常规吸附剂去除这些污染物。适用于氯化物去除的吸附剂是已知的并且包括碱化的氧化铝材料。类似地,用于重金属诸如汞或砷的吸附剂是已知的并且包括硫化铜材料。

[0012] 在含烃原料为含甲烷的预重整气体的情况下,这可通过使烃/蒸汽混合物经受绝热低温蒸汽重整步骤而形成。烃可以为富烃的天然气、石脑油或其它烃含量高于甲烷含量的含烃原料。预重整方法是已知的。在此类方法中,烃/蒸汽混合物经过加热,通常加热至400℃至650℃范围内的温度,然后绝热通过合适的颗粒蒸汽重整催化剂固定床,该颗粒蒸汽重整催化剂通常为具有高镍含量(例如高于40重量%,以NiO表示)的沉淀催化剂。在此类绝热低温重整步骤期间,高于甲烷的任何烃与蒸汽进行反应,得到含有甲烷、碳氧化物和氢气的混合物的预重整气体。使用这种通常被称为预重整的绝热重整步骤期望地确保进入管式蒸汽重整器的进料所含的烃不高于甲烷并且还包含大量的氢气。对于使下游管式蒸汽重整器中催化剂上碳形成的风险最小化而言,这是理想的。

[0013] 在该方法中,烃原料可含有0.1体积%至25体积%的一种或多种氮化合物。该烃原料中的一种或多种氮化合物的含量可为0.5体积%至25体积%、1体积%至10体积%或1体积%至5体积%。该一种或多种氮化合物可包括一种或多种胺,但通常包括氮气(N₂)或由氮气组成。因此,该烃原料的氮气含量可在0.1体积%至25体积%或0.5体积%至25体积%,优选地1体积%至10体积%,更优选地1体积%至5体积%的范围内。

[0014] 可将该原料进行预热。其可方便地在压缩后和脱硫前使用合适的热源诸如火焰加热器进行预热。

[0015] 将该烃原料与蒸汽进行混合以形成重整进料气体。蒸汽引入可通过直接注入蒸汽和/或通过使原料与加热水流进行接触使原料饱和来进行。在一些实施方案中,该烃原料在馈送了热水的饱和器中进行饱和以形成饱和气体混合物。如果需要,可通过直接添加蒸汽来增加饱和气体混合物的蒸汽含量。优选地,水包括从重整气体回收的冷凝液流、从饱和器底部回收的水和在该过程中产生的其它冷凝液中的一者或多者。理想地,引入的蒸汽量足以使原料中的蒸汽与碳的比率至少为1.8:1,即每克烃碳原子含有至少1.8摩尔的蒸汽。优选地,蒸汽与碳的比率在1.8:1至5:1,更优选地2.5:1至3.5:1,尤其是2.8:1至3.2:1的范围内,因为这会使氢气产量和效率达到最佳平衡。

[0016] 取决于蒸汽和氮化合物的含量,包括烃原料和蒸汽的重整进料气体可含有0.02体积%至14.0体积%或者0.1体积%至10.0体积%或者0.2体积%至6.0体积%的一种或多种氮化合物。

[0017] 然后,理想地,在重整之前对重整进料气体混合物进行预热。在优选的实施方案中,通过使其通过火焰加热器来加热烃/蒸汽混合物。理想地,将混合流加热至在300°C至650°C或450°C至650°C,优选地450°C至600°C,更优选地450°C至550°C范围内的入口温度。在没有预重整器的情况下,300°C至550°C范围内的入口温度尤为合适,而在有预重整器的情况下,550°C至650°C范围内的更高入口温度尤为合适。

[0018] 在重整方法中,甲烷与蒸汽进行反应,产生氢气、一氧化碳和二氧化碳。存在的含有两个或更多个碳原子的任何烃被转化为甲烷、一氧化碳和氢气。此外,发生水煤气转化反应。总之,该方法是吸热的,从而需要加热管和催化剂,以维持反应并达到期望的转化率。通常,输入到蒸汽重整器的热量会使得管出口处的产物气体流的温度高于入口温度,通常比入口温度高100摄氏度至350摄氏度。

[0019] 管式蒸汽重整器包含通常垂直排列的多个管,气体混合物可通过该多个管,并且通过使热气围绕管的外表面流动将热量传递给该多个管。热气体可包括燃烧气体或合成气。管入口通常位于顶端,从而使得进料气体混合物通常被馈送至蒸汽重整器的顶部并向下流过管。

[0020] 因此,管式蒸汽重整器可具有用于重整进料气体的入口、用于重整气体混合物的出口和与入口连通的多个垂直管,气体混合物可通过该多个垂直管,并且通过在热交换区中使热气围绕管流动将热量传递给该多个垂直管,其中每个管含有作为管内层提供的一种或多种蒸汽重整催化剂,其中至少邻近出口的蒸汽重整催化剂层是蛋壳型镍蒸汽重整催化剂。

[0021] 在该方法中,邻近管出口的催化剂是颗粒蛋壳型催化剂。所谓术语“蛋壳型催化剂”意指催化剂中的镍不是均匀地分布在催化剂载体内,而是集中在表面处并因此形成薄层,其中在该层下方基本上不存在镍。在本发明中,蛋壳层的厚度在100 μm 至1000 μm 的范围内,在100 μm 至800 μm 的范围内,更优选地在100 μm 至600 μm 并且特别是200 μm 至600 μm 的范围内。蛋壳层的最小厚度可为100 μm ,或优选地200 μm 。该层的厚度可使用电子探针显微分析(EPMA)或光学显微镜在形成横截面的催化剂上容易地确定。

[0022] 蛋壳型催化剂中的镍被负载在成型颗粒催化剂载体上。成型颗粒催化剂载体可由任何合适的材料形成,诸如包含氧化铝、二氧化钛或氧化锆的耐火金属氧化物或碱土金属铝酸盐,优选地为一种或多种铝酸钙化合物和/或铝酸镁。负载在碱土金属铝酸盐上的蛋壳型催化剂是优选的,因为它们在使用中具有更高的稳定性和强度,并且可比氧化铝负载催化剂更能抵抗不必要的碳形成。煅烧的成型碱土金属铝酸盐载体可通过将铝酸钙粘固剂粉末和/或铝酸镁粉末,任选地与附加的氧化铝和/或石灰一起形成为型材并随后煅烧该型材来制备。载体中可存在其他氧化物,例如二氧化钛、氧化锆或氧化镧。特别合适的载体包含与24重量%至48重量%的氧化铝、0重量%至20重量%的石灰混合的30重量%至70重量%的铝酸钙粘固剂(包含65重量%至85重量%的氧化铝和15重量%至35重量%的CaO)。如果需要,催化剂载体可通过用碱诸如氢氧化钾的溶液浸渍而“碱化”。这用于使在蒸汽重整期间由烃的高温裂化和由碳氧化物与氢气的反应导致的碳在催化剂上的沉积最小化。可

使用在煅烧的载体上含量为至多约5重量%的碱金属氧化物,例如钾碱。如果需要,可用碱土金属诸如Ca或Mg的溶液来处理催化剂载体。催化剂载体理想地使用已知的造粒技术来成型,但也可通过挤出来制备。成型载体可以是任何合适的形状,但优选地,载体是圆柱体的形式,其可具有一个或多个通孔。圆柱形粒料的合适直径在3mm至40mm的范围内,并且长径比(长度/直径)优选地 ≤ 2 。圆柱体可为穹顶形或平端形。更优选地,成型载体呈圆柱形粒料的形式,该圆柱形粒料具有介于1个和12个之间的延伸穿过其中的孔,尤其是3至10个孔,优选地具有圆形横截面。成型载体另外可具有介于2个和20个之间的沿着粒料的长度延伸的凹槽或沟槽。优选的形状包括4孔四边形、5孔五边形、7孔圆柱体和10孔圆柱体。

[0023] 蛋壳型催化剂可通过将合适的镍化合物或盐诸如硝酸镍或乙酸镍浸渍到成型载体中来制备。为了形成所需的蛋壳层,可用水来处理成型载体以改变载体的表面化学性质,或者调节浸渍条件以使镍恰好沉积在载体的表面上。

[0024] 在W02010/125369和W02012/056211中描述了制备合适的蛋壳型催化剂的方法。

[0025] 蛋壳型催化剂的镍含量,以NiO表示,在2.5重量%至9.5%的范围内。镍含量,以Ni表示,在2.5重量%至5.5重量%的范围内有惊人的效果,并且具有使用比常规蒸汽重整催化剂更少的镍的优点,从而减少在催化剂的制造、安装和排放期间暴露于金属氧化物和金属。还减少了催化剂在排放时自加热的风险。因此,一次浸渍可足以产生所需的催化剂。然而,如果需要,可重复浸渍直至催化剂的镍含量达到所需水平。

[0026] 蛋壳型镍催化剂的BET表面积可在 $1\text{m}^2/\text{g}$ 至 $100\text{m}^2/\text{g}$,优选地 $2\text{m}^2/\text{g}$ 至 $80\text{m}^2/\text{g}$,更优选地 $3\text{m}^2/\text{g}$ 至 $75\text{m}^2/\text{g}$ 的范围内。

[0027] 还可能存在一种或多种促进剂化合物,但通常不是必需的,并且将它们包含在蛋壳型催化剂中是不太优选的。如果希望包括促进剂,则可在镍浸渍溶液中包含一种或多种促进剂化合物,或者可在先前或随后通过单独的浸渍来添加促进剂。促进剂可局限于蛋壳层或可分布在整个催化剂载体中。促进剂包括铂族金属,诸如铂、钯、铑、钌和金。还可包含镧系金属诸如镧和铈作为促进剂。水溶性盐,具体地讲硝酸盐,可用作金属促进剂的来源。可存在多于一种促进剂,并且还可添加附加的碱。如果使用的话,促进剂金属的量将通常在活性催化剂的0.1重量%至5重量%的范围内。然而,在该方法中通常不需要促进剂来实现所需的低氨转化率。

[0028] 在每个管中可存在单一蛋壳型催化剂,在这种情况下,管中的催化剂床仅由镍蛋壳型催化剂组成。另选地,在管中可存在两层、三层或更多层的镍蒸汽重整催化剂,其中在每种情况下,至少邻近管出口的层为蛋壳型镍催化剂。因此,管可在蛋壳型催化剂的上游包含非蛋壳型蒸汽重整催化剂,或者可存在另一种不同的蛋壳型催化剂。蒸汽重整催化剂的相对量的厚度可发生变化,以达到期望的转化率。在一些实施方案中,邻近管出口处包括非蛋壳型催化剂层和蛋壳型催化剂层,则蛋壳型催化剂层可占床体积的95%至5%,或可占床体积的80%至20%,或可占床体积的75%至25%。管的其余部分中的催化剂床中的其它蒸汽重整催化剂层可与蛋壳型镍蒸汽重整催化剂相同或不同。

[0029] 铑催化剂不是必需的或不希望的。因此,催化剂床由一层或多层镍蒸汽重整催化剂组成。这简化了催化剂的回收和再处理,并且可降低催化剂的总体成本。因此,在存在两层或更多层蒸汽重整催化剂的情况下,邻近管出口的催化剂层是蛋壳型镍蒸汽重整催化剂,并且在蛋壳型催化剂上游的其它蒸汽重整催化剂层由蛋壳型镍蒸汽重整催化剂或非蛋

壳型镍蒸汽重整催化剂(即其中镍均匀地分布在催化剂内的催化剂)组成,而不存在其它催化剂。合适的非蛋壳型催化剂由镍和任选的钾氧化物组成,它们被负载在包含氧化铝的耐火氧化物载体或碱土金属铝酸盐诸如铝酸钙和/或铝酸镁上。

[0030] 在催化剂床由两层或三层镍蒸汽重整催化剂组成的情况下,优选地,管入口处的催化剂层具有与邻近出口的蛋壳型镍催化剂层相同的镍含量或更高的镍含量。在蛋壳型镍蒸汽重整催化剂的上游使用非蛋壳型催化剂的情况下,优选地,非蛋壳型催化剂的镍含量,以NiO表示,在10重量%至30重量%的范围内。因此,在一些实施方案中,催化剂管可包括两层镍蒸汽重整催化剂或由两层镍蒸汽重整催化剂组成,其中邻近管出口的催化剂层为蛋壳型镍蒸汽重整催化剂,该蛋壳型镍蒸汽重整催化剂含有2.5%至9.5%的镍,以NiO表示,并且邻近管入口的催化剂层为非蛋壳型镍蒸汽重整催化剂,该非蛋壳型镍蒸汽重整催化剂含有10%至30%的镍,以NiO表示。

[0031] 通常,催化剂以氧化形式提供到管式蒸汽重整器的管中,并通过镍氧化物还原进行活化,以原位形成元素镍。例如,氧化形式的催化剂可置于管中,并且用还原剂诸如含氢气体还原镍氧化物。已知的还原技术可用于产生用于蒸汽重整的活性催化剂。

[0032] 另选地,可将催化剂中的镍氧化物非原位还原,然后使用含氧气体诸如空气或氮气稀释的空气使得元素金属涂覆有薄的氧化物钝化层。也可使用氧气和二氧化碳(任选地与氮气)的混合物。以这种方式,还原的催化剂可被安全地运输给使用者,并且生成活性催化剂的时间和在后续活化期间使用的氢气的量减少。

[0033] 可使用各种管式蒸汽重整器布置。管式蒸汽重整器可以为常规的顶烧蒸汽重整器或侧烧蒸汽重整器。在此类重整器中,通过使用置于管顶端或沿着管长度方向的多个燃烧器燃烧燃料气体来提供用于对含催化剂的管进行加热的热气。另选地,该蒸汽重整器可以是气体加热重整器(GHR),其中用于对含催化剂的管进行加热的热气可由来自燃烧过程的烟道气提供,或者可以是通过烃的催化或非催化部分氧化或通过烃和/或重整气体混合物的自热重整产生的合成气。此外,热气可与已经通过上述多个管的重整气体进行混合。这些管可具有圆形横截面,并且可具有5m至15m的长度,并且优选地,具有在5cm至30cm范围内的直径。在使用中,管沿自身长度方向以温度梯度进行操作,其中管入口端通过发生在催化剂上的吸热蒸汽重整反应进行冷却。管和入口处反应气体的温度可在300°C至650°C或450°C至650°C,优选地450°C至600°C,更优选地450°C至550°C的范围内。在用以形成合成气的转化基本完成的管出口端处,管的温度更高。管和出口处反应气体的温度可在600°C至950°C的范围内。能够将管中催化剂的温度表示为床温度,该床温度为一个或多个管中催化剂床的入口和出口之间催化剂的平均温度。理想地,床温度可在625°C至775°C或640°C至760°C的范围内。

[0034] 从管出口回收重整气体或粗制合成气。该重整气体含有氢气、一氧化碳、二氧化碳、蒸汽、氨和甲烷。由于该方法具有平衡缺陷,该重整气体含有一些甲烷。来自管式重整器的甲烷含量或“甲烷泄漏”指示该工艺的效率。此外,如果不被移除或转化的话,甲烷可在使用重整气体的下游工艺中累积,这是不理想的,并且相应地,低量甲烷泄漏更为理想。使用蛋壳型镍蒸汽重整催化剂和合适的反应条件,该方法能够提供低量甲烷泄漏,例如基于干气体低于15体积%。在随后粗制合成气不进行二次或自热重整的情况下,优选地,甲烷泄漏基于干气体低于10体积%,并且尤其是基于干气体小于5体积%。术语“基于干气体”指不考

考虑重整气体的蒸汽含量,并且用于允许与具有不同蒸汽量的其它重整气体进行比较。

[0035] 此外,重整气体的氨含量出人意料的低。不受理论的束缚,申请人认为,蛋壳性质(即,镍仅作为薄层存在于催化剂粒子的表面)意味着有氨形成的副反应受到抑制。因此,在该方法中,重整气体的氨含量基于干气体可低于200ppmv。在一些实施方案中,重整气体的氨含量基于干气体可低于100ppmv,优选地低于50ppmv,更优选地低于10ppmv。

[0036] 因此,本发明还提供了如本文所述的蛋壳型蒸汽重整催化剂的用途,该蛋壳型蒸汽重整催化剂包含2.5重量%至9.5重量%的镍,以NiO表示,其中镍被提供在催化剂表面处的层中并且层的厚度在100 μm 至1000 μm 的范围内,以在对含氮的烃原料的催化蒸汽重整期间抑制氨形成。

[0037] 该方法还可包括:将该重整气体冷却至露点以下以使蒸汽冷凝;以及然后将该冷凝液分离以从该重整气体中形成合成气。该冷凝液捕获大部分(如非全部)在蒸汽重整方法中形成的氨。该冷凝液的氨含量可低于400mg/L,优选地低于200mg/L,更优选地低于100mg/L,最优选地低于20mg/L。在一个优选的实施方案中,至少一部分该冷凝液经过再循环并且用于产生用于该蒸汽重整方法的蒸汽。

[0038] 本发明所述的方法可用作制造氢、甲醇、二甲基醚、烯烃、氨、尿素或通过费托合成法获得的液烃诸如柴油燃料的方法的一部分。因此,重整气体可经过进一步处理,包括:将其冷却至低于蒸汽露点、冷凝液分离、氢分离、二氧化碳分离、甲醇合成、二甲基醚合成、烯烃合成、氨合成或烃液体合成的一个或多个步骤。已知的方法可用于完成这些步骤。

[0039] 结合以下图1至图6所示实施例进一步描述本发明,其中:

[0040] 图1是描绘了在使用含有2体积%的 N_2 的重整器进料的测试中每克Ni每秒产生的氨相对于催化剂的床温度的图;

[0041] 图2是描绘了在使用含有5体积%的 N_2 的重整器进料的测试中每克Ni每秒产生的氨相对于催化剂的床温度的图;

[0042] 图3是描绘了在使用含有8体积%的 N_2 的重整器进料的测试中每克Ni每秒产生的氨相对于催化剂的床温度的图;

[0043] 图4是描绘了在使用含有2体积%的 N_2 的重整器进料的测试中每秒产生的氨相对于催化剂的每mol%乙烷的转化率的图;

[0044] 图5是描绘了在使用含有5体积%的 N_2 的重整器进料的测试中每秒产生的氨相对于催化剂的每mol%乙烷的转化率的图;并且

[0045] 图6是描绘了在使用含有8体积%的 N_2 的重整器进料的测试中每秒产生的氨相对于催化剂的每mol%乙烷的转化率的图。

实施例1

[0046] 用各种镍催化剂对含有1.5%体积 N_2 的天然气进行蒸汽重整测试。将蒸汽和氮气与天然气组合,使得馈送至催化剂的重整进料气体混合物包含基于湿气体2.5体积%或8体积%的 N_2 。

[0047] 对以下粒状蒸汽重整催化剂进行测试:

催化剂	形状	催化金属	载体	类型	NiO 含量	量
[0048] 1(a)比较	3.3mm×3.3mm 的圆柱形	Ni	铝酸钙	非蛋壳型	17.6 重量%	24.94g
1(b)比较	3.3mm×3.3mm 的圆柱形	Ni	铝酸钙	非蛋壳型	7.2 重量%	22.85g
1(c)蛋壳型	3.3mm×3.3mm 的圆柱形	Ni	铝酸钙	蛋壳型	5.0 重量%	22.50g

[0049] 非蛋壳型催化剂具有均匀地分布在整個粒料中的镍。在蛋壳型催化剂中,镍仅以约400微米厚的层存在于粒料的表面。

[0050] 蛋壳型镍催化剂是根据W02010/125369的蛋壳型催化剂方法进行制备。非蛋壳型催化剂是根据W02010/125369中的比较例进行制备。

[0051] 在具有内径为约25mm及长度为约2100mm的单个电加热重整器管的实验室用蒸汽重整器中测试上述催化剂。反应器基于向上流动的方式进行操作。通过可变冲程泵将用于产生蒸汽的水供应到该装置中,并馈送到该反应器的底部,水在此处进行气化。将天然气通过单独的脱硫容器馈送,然后经由热式质量流量控制器递送至反应器。如果需要,氮气和氢气也通过独立的质量流量控制器供应到反应器中。水和气体全部通过相同的入口管进入反应器。气体产物经由管出口离开反应器并冷却至环境温度以冷凝蒸汽,然后将蒸汽收集在捕气罐中。将少量干燥排出气体馈送到瓦里安CP490四通道微气相色谱(GC)分析仪中。然后,该气体返回到出口气量计处,以允许计算来自重整器的完全质量平衡。

[0052] 催化剂用熔融氧化铝碎片(筛分粒度级3.35mm-4.74mm)来稀释至约100ml,并且作为层安装在重整器管的出口附近。管的剩余部分装入有3.35mm至4.75mm的氧化铝碎片。在每次测试开始时,在600℃下使用在N₂中的50体积% H₂来还原催化剂2小时。

[0053] 然后,在27巴的压力下使用610℃至800℃范围内的床入口温度进行重整,其中蒸汽与碳的比率为3:1。首先,通过在610℃、685℃、735℃、800℃和735℃的入口温度下操作重整器来进行催化剂调节,每种温度下持续8小时。经过调节后,在685℃、735℃和800℃的入口温度下对每种催化剂进行测试。

[0054] 从重整器收集重整气体并冷却至露点以下,以冷凝蒸汽并形成含氨的冷凝液。冷凝液中的氨含量与蒸汽重整器中催化剂所形成的氨成比例。在8小时测试期的末尾,在5分钟内收集冷凝液样本(250ml)并分析其中的氨含量。

[0055] 使用校准的离子选择性电极(ISE)测量从重整气体回收的冷凝液中的氨浓度。制备含有0.1ppm(w/v)、1ppm(w/v)和10ppm(w/v)的氨的标准溶液。将氢氧化钠缓冲液加入到上述样本中以释放氨。当ISE电压测量值稳定时,使用读数产生ISE电压读数对log₁₀氨浓度的线性校准曲线。使用ISE测量的电压读数通过从校准曲线推导来确定氨浓度,从而以相同的方式分析上述冷凝液中的氨浓度。

[0056] 使用含有不同氮量的进料气体对每种催化剂进行重复测试。这通过经由氮气供应管线以各种流量引入氮气以提供馈送到重整器管的进料气体中的所需水平来进行。

[0057] 下表列出了对于具有不同氮含量的进料气体用于不同催化剂的冷凝液中产生的氨的结果。

[0058] 比较催化剂1(a)	床入口温度℃	[N ₂], 体积%	[NH ₃], mg/L
------------------	--------	------------------------	--------------------------

	685	2	0.102	
	685	5	0.226	
	685	8	0.451	
	735	2	0.209	
	735	5	0.515	
	735	8	0.901	
	800	2	0.501	
	800	5	1.100	
	800	8	1.800	
[0059]	比较催化剂1 (b)	床入口温度 $^{\circ}\text{C}$	$[\text{N}_2]$, mol. %	$[\text{NH}_3]$, mg/L
		685	2	0.050
		685	5	0.081
		685	8	0.144
		735	2	0.071
		735	5	0.210
		735	8	0.420
		800	2	0.166
		800	5	0.435
		800	8	0.807
[0060]	蛋壳型催化剂1 (c)	床入口温度 $^{\circ}\text{C}$	$[\text{N}_2]$, mol. %	$[\text{NH}_3]$, mg/L
		685	2	0.023
		685	5	0.043
		685	8	0.076
		735	2	0.035
		735	5	0.073
		735	8	0.118
		800	2	0.056
		800	5	0.187
		800	8	0.325

[0061] 在入口温度的范围内,相较于比较例,实施例1 (c) 产生的氨的量更低。然而,催化剂含有不同量的镍,并且具有不同的活性。如果一种催化剂更具活性,则消耗的蒸汽量将大于活性较低的催化剂所消耗的量。当这一未反应的蒸汽进行冷凝时,氨浓度会受到影响。为此,基于氧平衡计算水的摩尔流量,该平衡根据从进料气体的组成和速率的知识以及使用与蒸汽重整器耦接的GC系统获得的有关重整气体的气相色谱数据导出。进入和离开该系统的氧气量的差异可用于确定每秒产生的氨的量。

[0062] 另外,各个比较例含有更多的镍。通过精确测量装入到反应器中的催化剂的量,能够计算每克Ni每秒的氨摩尔数。

[0063] 图1至图3描绘了每种催化剂在不同氨水平下,每克Ni每秒冷凝液的氨摩尔浓度。这消除了由催化剂的不同镍含量和所收集的冷凝液的不同量所引起的差异。显然,比较催

化剂在所研究的温度下对于每种氮水平产生类似的氨浓度,但蛋壳型催化剂产生的氨量显著较低,其中差异与进料气体的氮含量成比例地增加。

[0064] 对于每种氮含量,在入口温度下每克Ni每秒的氨摩尔量的结果如下所述。

比较催化剂 1(a)	入口温度, °C	[N ₂], mol.%	H ₂ O 流出, mol/小时	NH ₃ 制备, (x10 ⁻⁹)mol/秒	每克 Ni 的 NH ₃ 制备, (x10 ⁻⁹)mol/秒/g
[0065]	685	2	170	5.1	1.48
	685	5		11.3	3.28
	685	8		22.6	6.54

[0066]	735	2	165	10.1	2.94
	735	5		25.0	7.25
	735	8		43.7	12.70
	800	2	157	23.1	6.71
	800	5		50.8	14.70
	800	8		83.1	24.10

比较催化剂 1(b)	入口温度, °C	[N ₂], mol.%	H ₂ O 流出, mol/小时	NH ₃ 制备, (x10 ⁻⁹)mol/秒	每克 Ni 的 NH ₃ 制备, (x10 ⁻⁹)mol/秒/g
[0067]	685	2	174	2.6	1.90
	685	5		4.1	3.19
	685	8		7.4	5.69
	735	2	169	3.5	2.70
	735	5		10.4	8.06
	735	8		20.9	16.10
	800	2	161	7.9	6.07
	800	5		20.6	15.90
	800	8		38.2	29.50

蛋壳型催化剂 1(c)	入口温度, °C	[N ₂], mol.%	H ₂ O 流出, mol/小时	NH ₃ 制备, (x10 ⁻⁹)mol/秒	每克 Ni 的 NH ₃ 制备, (x10 ⁻⁹)mol/秒/g
[0068]	685	2	173	1.2	1.31
	685	5		2.2	2.43
	685	8		3.8	4.30
	735	2	169	1.7	1.94
	735	5		3.7	4.09
	735	8		5.9	6.58
	800	2	161	2.7	2.98
	800	5		8.9	9.94
	800	8		15.4	17.3

[0069] 图1至图3中描绘的温度也已被调节以反映平均床温度,该平均床温度是通过取在与催化剂床入口和催化剂床出口相同的高度处取得的热电偶测量值的平均值来计算。这考虑了对于活性更高的催化剂观察到的更大的吸热。结果表明,即使考虑到不同的镍含量和由重整反应产生的吸热,蛋壳型催化剂1(c)在产生的氨方面也优于比较催化剂1(a)和1

(b)。此外,蛋壳型催化剂1(c)能够以天然气中烃的高转化率产生重整气体。

[0070] 通过气相色谱法分析除去冷凝液后的重整气体,以确定烃向氢气和碳氧化物的转化率。与可逆的甲烷转化相比,天然气中乙烷的转化率更有助于测量总的催化剂活性。结果在下表中示出:

[0071]	催化剂	比较催化剂 1(a)			
	入口温度	乙烷转化率 (%)	2% N ₂ [NH ₃]/ (x10 ⁻⁹) mols ⁻¹	5% N ₂ [NH ₃]/ (x10 ⁻⁹) mols ⁻¹	8% N ₂ [NH ₃]/ (x10 ⁻⁹) mols ⁻¹
	685°C	52.19	5.1	11.3	22.6
	735°C	59.50	10.1	25.0	43.7
	800°C	74.12	23.1	50.8	83.1

[0072]	催化剂	比较催化剂 1(b)			
	入口温度	乙烷转化率 (%)	2% N ₂ [NH ₃]/ (x10 ⁻⁹) mols ⁻¹	5% N ₂ [NH ₃]/ (x10 ⁻⁹) mols ⁻¹	8% N ₂ [NH ₃]/ (x10 ⁻⁹) mols ⁻¹
	685°C	32.71	2.6	4.1	7.4
	735°C	39.64	3.5	10.4	20.8
	800°C	57.14	7.9	20.6	38.2

[0073]	催化剂	蛋壳型催化剂 1(c)			
	入口温度	乙烷转化率 (%)	2% N ₂ [NH ₃]/ (x10 ⁻⁹) mols ⁻¹	5% N ₂ [NH ₃]/ (x10 ⁻⁹) mols ⁻¹	8% N ₂ [NH ₃]/ (x10 ⁻⁹) mols ⁻¹
	685°C	35.50	1.2	2.2	3.8
	735°C	44.20	1.7	3.7	5.9
	800°C	57.25	2.7	8.9	15.4

[0074] 这些结果表明,蛋壳型催化剂1(c)尽管具有比比较催化剂1(b)更低的镍含量,但对于重整反应更有活性。比较催化剂1(a)(其镍含量超过三倍)更具活性,然而在2%、5%和8%的N₂下所产生的氨显著更高。这在图4、图5和图6中通过将所获得的冷凝液氨浓度对乙烷转化率作图来说明。

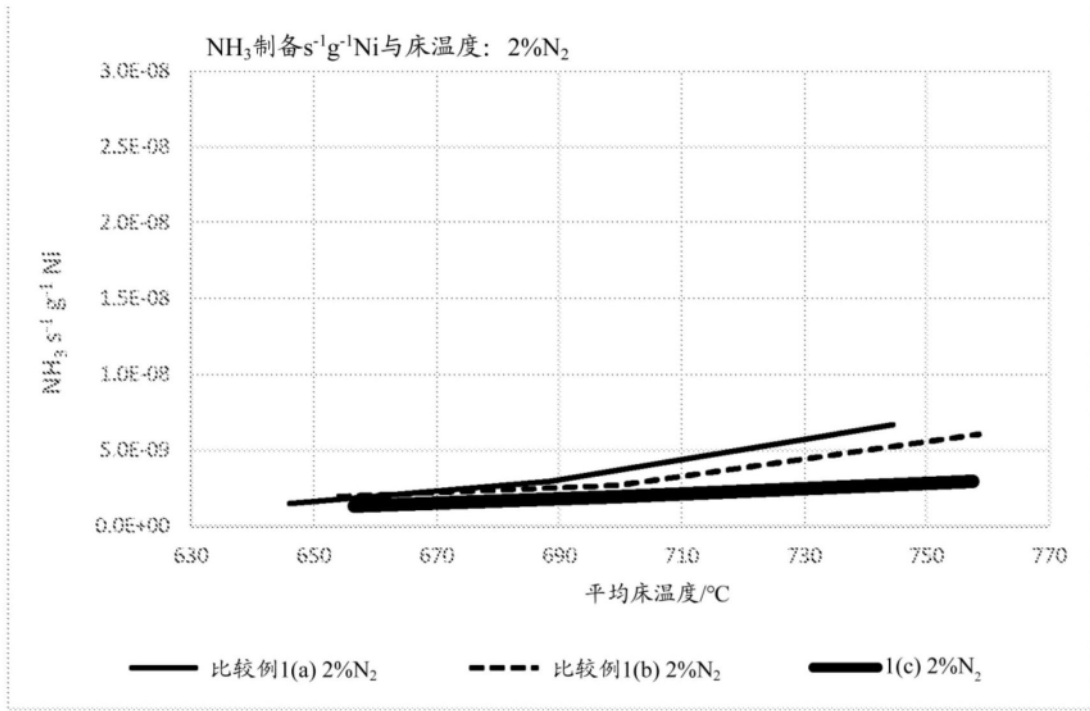


图1

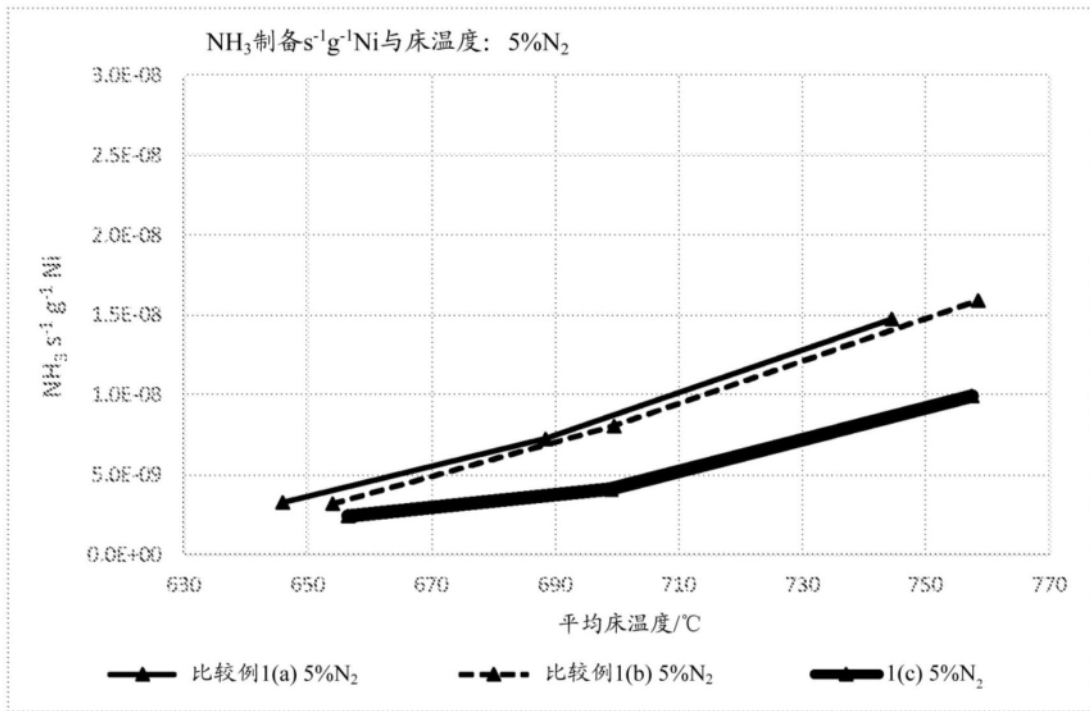


图2

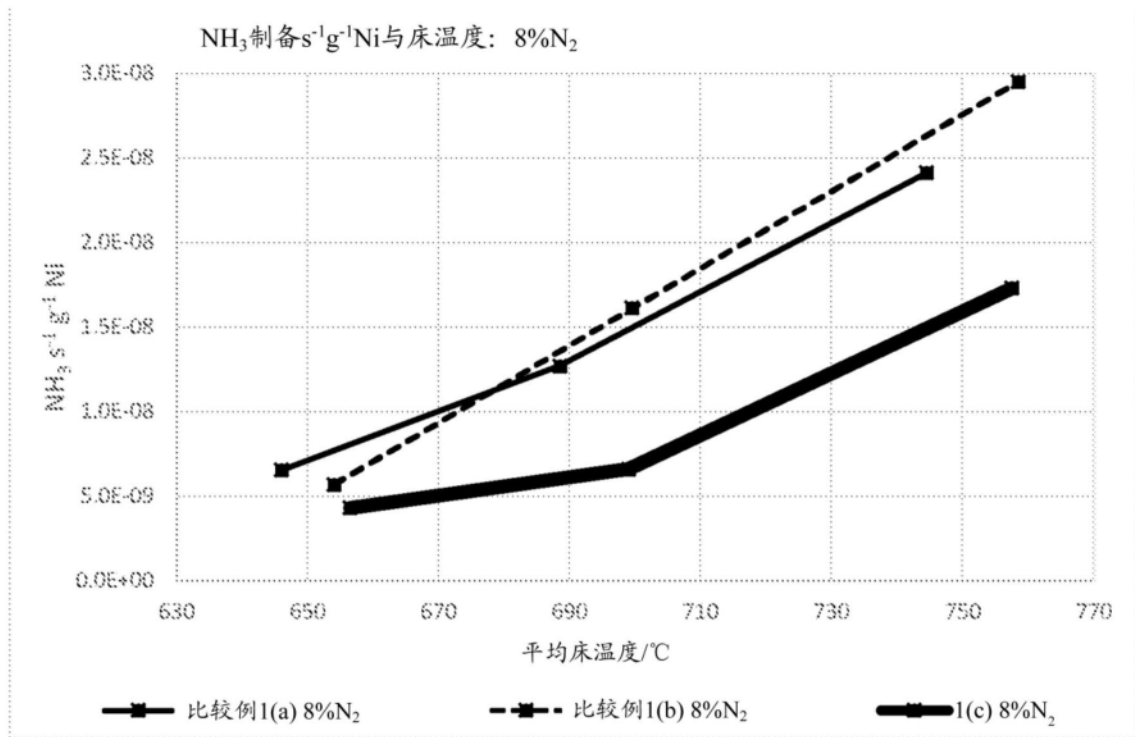


图3

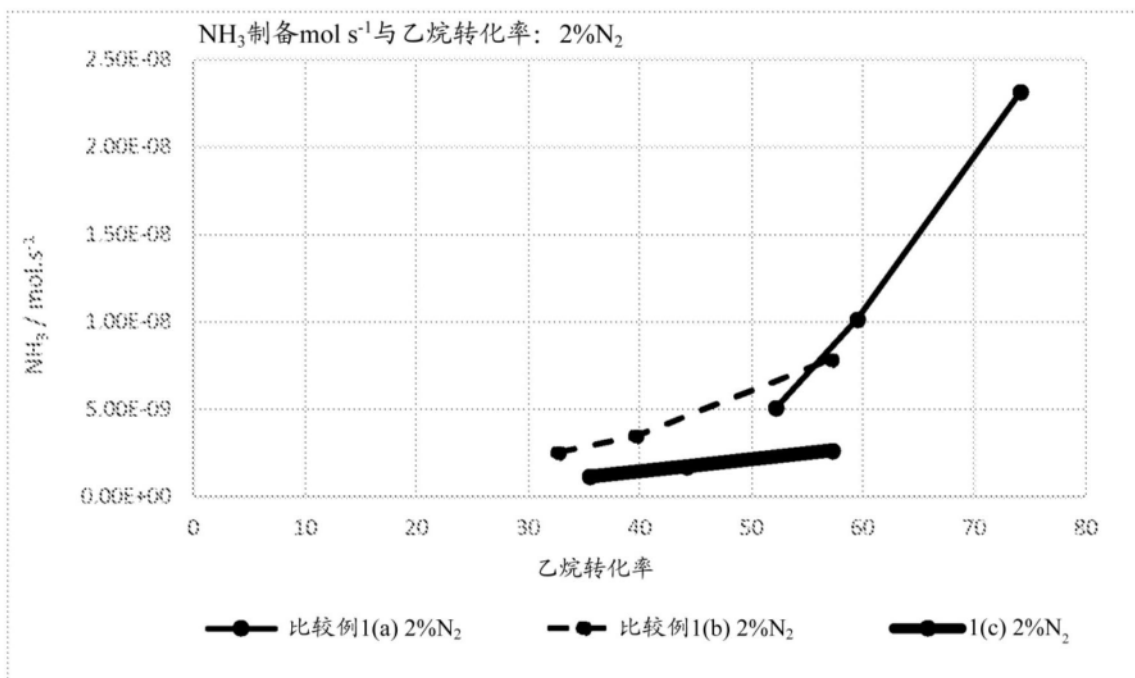


图4

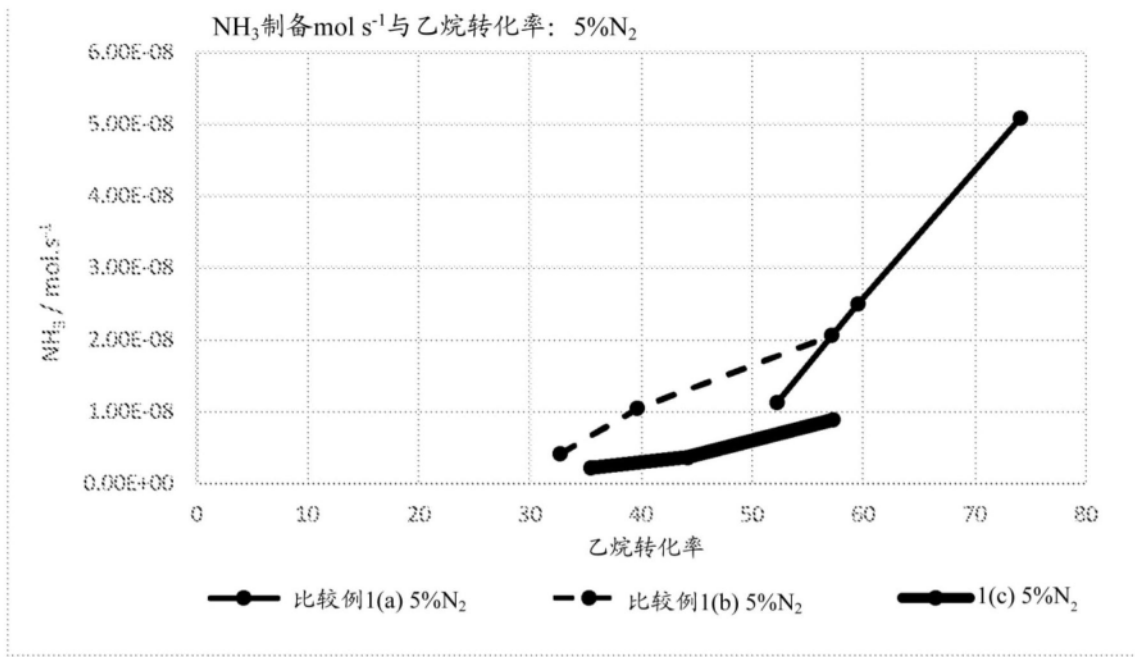


图5

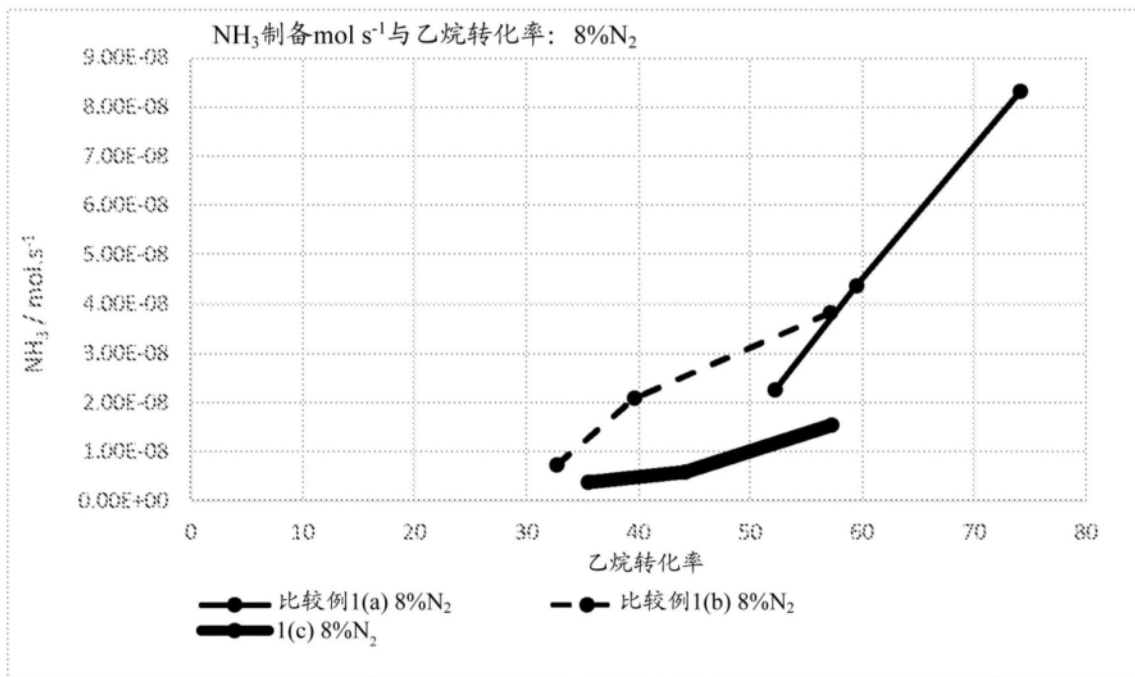


图6