

载体氟改性方式对催化剂加氢活性的影响

庄甜甜,王 慧,张茂昆,张 萍,李庆华

(湖南长岭石化科技开发有限公司,湖南 岳阳 414000)

摘要: 考察了载体氟改性方式对加氢精制催化剂活性的影响,包括两种氟化物的选择,载体氟含量和氟的引入方式的确定。以国内典型工业剂 R-1 为对比剂,优化的氟改性载体所制备的催化剂 A-4-1,在 360℃,空速 3 h⁻¹,氢油比 250:1,4.0 MPa 条件下相对脱硫活性和相对脱氮活性均达到 119% 以上。

关键词: 氟改性; 氟化铵; 加氢精制催化剂

中图分类号: TE624; TQ426.95

文献标识码: A

文章编号: 1008-021X(2015)12-0021-02

Effects on Catalysts' Hydrogenation Activities of Fluorine Modified Carriers

Zhuang Tiantian, Wang Hui, Zhang Maokun, Zhang Ping, Li Qinghua

(Hunan Changling Petrochemical Technology Development Co., Ltd., Yueyang 414000, China)

Abstract: A research was made about the influence of fluorine modified carriers to hydrofining catalysts' activities, including choice of two fluorides, identification of fluorine content of carriers and introducing ways. Compared to the traditional industrial catalyst R-1, the relative activities of desulfurization and denitrofication reached above 119% respectively over the catalyst A-4-1 prepared by the optimized fluorine modified carrier in the condition of the reaction temterature of 360℃, liquid hourly space velocity of 3 h⁻¹, hydrogen/oil volume ratio of 250, hydrogen pressure of 4.0 MPa.

Key words: fluorine modified; ammonium fluoride; hydrofining catalyst

随着人们环保意识的逐渐增强,针对燃料油的各项标准、法规日益严苛。另一方面,原油重质化、劣质化对石油工业、各大炼厂也是极大的挑战,这些因素都对加氢精制催化剂提出了更高要求,意味着要对其进行更广泛深入的研究,不断开拓新型催化剂,满足工业生产的实际需求。新型催化剂的研制较困难,研发周期长,对活性组分及载体的相关研究都相对深入。对催化剂进行改性处理可以大大改善提高其催化性能^[1-3],改性的方法多种多样,本文考察了氟改性载体对加氢精制催化剂活性的影响,对引入氟元素的基本工艺条件进行了考察论述。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

采用双螺杆挤条机将氧化铝粉与一定比例的助挤剂等

挤条成型,一定温度烘干、焙烧得到氧化铝载体。按氧化铝粉产地不同命名为载体 A 和 B。载体挤条过程中加入氟化物或采用等体积饱和浸渍法负载氟化物制成氟改性载体,再浸渍金属组分,一定温度烘干、焙烧得到加氢精制催化剂。

依次比较了两种氟化物的改性效果,载体中不同氟含量的改性效果,两种氟化物引入方式的改性效果,具体见表 1~表 3。对由此制备的一系列催化剂进行加氢活性的评价。

A-4-1 和 A-4-2 两种催化剂均由载体 A 采用等体积饱和浸渍法制备。

表 1 两种氟化物制备的改性催化剂

催化剂	A-4-1	A-4-2
氟化物	氟化铵	氟硅酸

表 2 载体氟含量不同的六种催化剂

催化剂	A-0	A-1	A-2	A-3	A-4-1	A-5
载体氟含量/%	基准	基准+0.60	基准+1.83	基准+2.49	基准+3.13	基准+4.33

六种催化剂均由载体 A 等体积饱和浸渍氟化铵制备。

表 3 两种不同氟引入方式的催化剂

催化剂	B-1	B-2
载体氟含量/%	基准	基准+1.83
氟引入方式	浸渍	挤条

B-1 和 B-2 两种催化剂均由载体 B 制备。

1.2 催化剂的活性评价

以中石化长岭分公司常三线直馏柴油为原料,性质见表 4。

将催化剂装填于 10 mL 固定床反应器,原料油经平流泵进入反应系统,与氢气混合后进入反应器,一定温度、压力下

收稿日期: 2015-03-27

作者简介: 庄甜甜(1984—),女,山东泰安人,湖南长岭石化科技开发有限公司助理工程师,硕士研究生,主要从事加氢催化剂的研发和应用。

进行加氢反应。产物于高压分离罐气液分离后,液体产品由产品罐减出,气体经过流量计排至碱液吸收瓶后放空。分析液体产物中硫、氮化合物的含量,与原料油做对比,判断催化剂的加氢活性。

表 4 常三线油性质

名 称	常三线直馏柴油
外 观	深褐色
密度/ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	853.9
HK ~ 50% ~ 90% / $^{\circ}\text{C}$	231 ~ 311 ~ 342
S/($\text{ng} \cdot \mu\text{L}^{-1}$)	3955
N/($\text{ng} \cdot \mu\text{L}^{-1}$)	219

2 结果与讨论

2.1 两种氟化物的考察

结果见表 5。

表 5 两个催化剂的脱硫、脱氮活性比较

催化剂	原料油	A-4-1	A-4-2
S/($\text{ng} \cdot \mu\text{L}^{-1}$)	3955	70.6	121.0
N/($\text{ng} \cdot \mu\text{L}^{-1}$)	219	11.7	34.5
脱硫率/%	/	98.22	96.94
脱氮率/%	/	94.68	84.25

反应条件: 温度 360°C , 空速 3h^{-1} , 氢油比 250:1, 压力 4.0 MPa。

由表 5 可知, 氟化铵改性的 A-4-1 脱硫率达到 98.22%, 脱氮率达到 94.68%, 氟硅酸改性的 A-4-2 脱硫、脱氮活性均低于前者。

氟化铵为离子化合物, 易溶于水, 水溶液中有 NH_4^+ 、 F^- 、 HF 等, 而实验用氟硅酸^[9]是 35% 的氟硅酸水溶液, 强酸, 常温下易分解生成 SiF_4 和 HF , 溶液体系相对复杂, 含有 SiF_4 、 SiF_6^{2-} 、 F^- 、 HF 等。推测是载体结构在酸性体系下受到了一定程度的破坏从而导致催化剂整体活性下降, 同时, SiF_4 、 SiF_6^{2-} 中的 F 位于四面体结构中, 受硅原子的吸引, 相比游离状态的 F^- , 不易与氧化铝接触从而发挥改性作用。

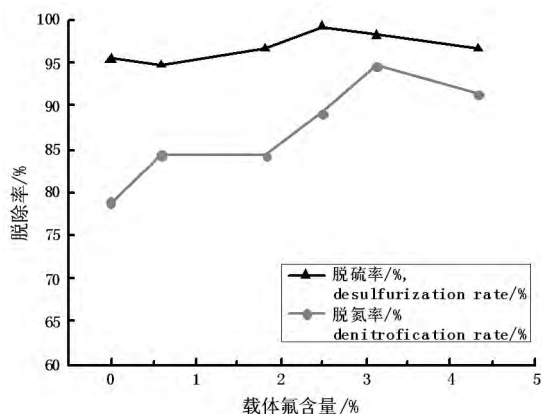
因此, 采用氟化铵进行载体改性处理。

2.2 不同载体氟含量的考察

将各载体氟含量不同的催化剂在 4.0 MPa 时加氢产物的脱硫、脱氮率绘制成图 1, 更直观的显示出氟含量对催化剂活性的影响。

反应条件: 温度 360°C , 空速 3h^{-1} , 氢油比 250:1, 压力 4.0 MPa。

由图 1 可知, 载体氟含量由低到高, 催化剂的活性呈先升后降趋势, 脱硫率整体变化较缓和, 脱氮率变化显著, 由此, 氟改性对催化剂的脱氮活性影响较大。载体氟含量为基准 + 2.49 时, 催化剂的脱硫率最高, 氟含量为基准 + 3.13 时, 脱氮率最高, 氟含量继续增大, 催化剂的脱硫、脱氮率下降。



(* 注: 横坐标中的原点为 A-0 催化剂的载体氟含量, 以此为基准)

图 1 4.0 MPa 时各催化剂的脱硫、脱氮率

氟会增强氧化铝的酸性是由于氟具有很强的电负性, 会拉动铝原子上的电子并吸引铝原子周围羟基的电子, 使得羟基上的质子氢更容易电离, 形成 Bronsted 酸性位。但是, 过度的氟处理会破坏氧化铝的结构和新形成的 B 酸, 使得强酸减弱^[9]。所以, 采用氟改性的方法来增强氧化铝的酸性其中氟的量要适当。综合考虑催化剂的活性水平和生产成本, 选择载体的氟含量为基准 + 3.13。

2.3 两种氟引入方式的考察

结果见表 6。

B-2 的载体氟含量在 B-1 基准上提高了 1.83%, 按照 2.2 对载体氟含量考察所得出的结论, 应具有更高的脱硫脱氮活性。但从表 6 来看, 两个催化剂的脱硫率水平相当, 而对脱氮率而言, 浸渍法制备的氟含量较低的 B-1 明显优于挤条法制备的氟含量较高的 B-2, 由此证明, 浸渍法所制备的氟改性催化剂活性更高, 应该是氟在载体中的分散性更好。

表 6 两种氟引入方式的催化剂的脱硫、脱氮活性比较

催化剂	原料油	B-1	B-2
S/($\text{ng} \cdot \mu\text{L}^{-1}$)	3955	120.0	117.5
N/($\text{ng} \cdot \mu\text{L}^{-1}$)	219	26.6	42.8
脱硫率/%	/	96.97	97.03
脱氮率/%	/	87.88	80.48

反应条件: 温度 360°C , 空速 3h^{-1} , 氢油比 250:1, 压力 4.0 MPa。

2.4 优化催化剂

载体 A 浸渍氟化铵所制备的催化剂 A-4-1, 其载体氟含量为基准 + 3.13, 与对比剂 R-1 的比较结果列于表 7。

加氢脱硫、脱氮过程按一级反应处理, 则反应速率常数计算式为: $k = \text{LHSV} \cdot \ln(N_0/N)$, 式中 LHSV 为体积空速; N_0 和 N 分别为原料油和生成油中的硫含量或氮含量。

反应条件: 温度 360°C , 空速 3h^{-1} , 氢油比 250:1, 压力 4.0 MPa, 7.0 MPa。

由表 7 可知, 两个压力条件下, 优化氟改性加氢精制催化剂 A-4-1 的脱硫、脱氮活性均高于对比剂 R-1, 4.0 MPa 时, 相对脱硫、脱氮活性均达到 119% 以上, 7.0 MPa 时, 加氢产物的硫含量 $< 50 \text{ ng} \cdot \mu\text{L}^{-1}$, 符合国 IV 柴油的标准, 同时, 密度降低, 馏程变轻, 十六烷指数提高, 油品质量得到改善。

(下转第 24 页)

表 2 投料比例的影响

批次	环己酮/mol	氰化氢/mol	反应 pH 值	含量/%	转化率/%
2	1	1.1	7~10	94	94.32
3	1	1.2	7~10	95.8	96.10
4	1	1.5	7~10	95.6	96.13

如表 2 所示,环己酮:氰化氢的物质的量比在 1:1.1 时,收率较低,当提高至 1:1.2 的比例时,收率达到最高,当再提高 HCN 的比例至 1.5 时,收率也不再提高,所以比例为 1:1.2 较为合适。

2.3 溶剂的影响

由于生成的环己酮氰醇沸点在 32~35℃,反应结束后产品会凝固,造成产品不能顺利转移,所以使用了有机溶剂。分别使用了乙酸乙酯和甲苯作为溶剂。经实验证实,使用乙酸乙酯较好。

2.4 反应结束后 pH 的控制

反应结束后,将料液的 pH 调成酸性,以使产品能够稳定存在。据资料了解,氰醇在碱性条件下不稳定。

3 结论

通过使用氢氰酸和环己酮为原料,在碱性条件下反应,

得到了含量为 95% 以上的产品,收率达到 96% 以上,该反应条件温和,易控制,得到的产品品质较好,是一种较理想的合成方法,为工业化合成提供了一定的依据。

参考文献

- [1] 刘殿中. 有机碱催化工艺在丙酮氰醇装置上的应用 [J]. 中外能, 2010, 15(4): 81-82.
- [2] 初宇红, 贾宝鑫, 陶世红. 优选丙酮氰醇装置催化剂 [J]. 河北化工, 2010(5): 28-29.
- [3] 黄代忠. 氰醇系列下游产品的开发和应用简介 [J]. 陕西化工, 1991(4): 30-34.

(本文文献格式: 张艳章, 贾荣荣, 马 军, 等. 环己酮氰醇的合成 [J]. 山东化工, 2015, 44(12): 23-24.)

(上接第 22 页)

表 7 优化氟改性催化剂 A-4-1 与对比剂 R-1 比较

催化剂	F 原料油	A-4-1	R-1	A-4-1	R-1
反应压力/MPa	/	4		7	
S/(ng·μL ⁻¹)	3955	70.6	135.3	31.2	44
N/(ng·μL ⁻¹)	219	11.7	19.0	5.9	6.5
脱硫率/%	/	98.21	96.58	99.21	98.89
脱氮率/%	/	94.66	91.32	97.31	97.04
相对脱硫活性* /%	/	119.27	100	107.64	100
相对脱氮活性/%	/	119.83	100	102.75	100
HK~50%~90%	231~311~342	214~291~332	226~291.5~332.5	196~289~332	207~289~330
密度/(kg·m ⁻³)	866.5	854.8	856.0	849.9	851.2
十六烷指数	48.62	49.23	48.85	50.43	50.02

* 注: 催化剂的相对脱硫、脱氮活性为其反应速率常数 k 值与对比剂 R-1 的 k 值之比, 计算方法如下 [4]:

3 结论

(1) 考察了载体氟改性方式对加氢精制催化剂活性的影响, 包括两种氟化物的选择、载体氟含量和氟引入方式的确定, 发现在所考察范围内, 氟化铵改性的催化剂活性水平优于氟硅酸, 浸渍法较挤条法更利于氟在载体中的分散, 最佳载体氟含量为基准 +3.13。

(2) 优化催化剂 A-4-1 在 360℃, 空速 3h⁻¹, 氢油比 250:1, 4.0MPa 时脱硫率 >98%, 脱氮率 >94%; 7.0MPa 时脱硫率 >99%, 脱氮率 >97%, 同等条件下优于国内典型工业剂 R-1。

参考文献

- [1] 张孔远, 宋开畅, 刘晨光. 氟改性催化裂化原料加氢处理催化剂的研制 [J]. 工业催化, 2012, 20(2): 16-19.

- [2] 吕 婧, 张 伟, 杨志强, 等. 固体催化剂氟改性方法及应用研究进展 [J]. 化学世界, 2012(9): 567-571.
- [3] 王俊中, 魏 昶, 姜 琪. 氟硅酸性质 [J]. 昆明理工大学学报, 2001, 26(3): 93-96.
- [4] 夏建超, 毛东森, 陶伟川, 等. 氟改性对氧化铝酸性剂催化性能的影响 [J]. 石油化工, 2005, 34(z): 445-446.
- [5] 闵恩泽. 工业催化剂的研制与开发——我的实践与探索 [M]. 北京: 中国石化出版社, 1997: 75.

(本文文献格式: 庄甜甜, 王 慧, 张茂昆, 等. 载体氟改性方式对催化剂加氢活性的影响 [J]. 山东化工, 2015, 44(12): 21-22, 24.)