

科研与开发

用于芳烃中微量烯烃脱除的 MCM-22 催化剂的研究

江正洪, 陈昌伟, 翁惠新, 施力

(华东理工大学化工学院石油加工所, 上海 200237)

摘要: 考察了用氯化铵离子交换处理的 MCM-22 分子筛催化剂在脱除芳烃中微量烯烃的催化活性, 对分子筛催化剂进行了表征。结果表明离子交换增加了催化剂固体酸中心的量, 而第 2 次离子交换的 MCM-22 分子筛催化剂脱除烯烃效果最佳, 其固体酸中心的量为最大。失活的分子筛催化剂通过焙烧再生处理, 可恢复其活性。

关键词: 芳烃; 烯烃; MCM-22 分子筛; 离子交换

中图分类号: TQ426.6

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2009)12-0040-03

Study on MCM-22 catalysts of removing trace olefins from aromatic hydrocarbons

JIANG Zheng-hong, CHEN Chang-wei, WENG Hui-xin, SHI Li

(Research Center of Petroleum Processing, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: By the courses of ion exchanging, the modified MCM-22 zeolites are prepared to remove trace olefins from aromatic hydrocarbons. The catalysts are characterized, and its performance in the reaction is investigated. The results show that the ion exchange will increase the amount of acid sites in catalysts. As the quantity of acid sites can reach maximum in the second time of ion exchange, the modified MCM-22 zeolites show good activity in the olefins removing process. The deactivated catalyst performs very well after calcinated.

Key words: aromatic; olefins; MCM-22 zeolite; ion exchange

MCM-22 分子筛于 1990 年首次合成^[1], 由于其独特的结构性质, 以 MCM-22 为载体的催化剂在烷烃转化为烯烃和芳烃、催化裂化、烯烃异构化、烃类烷基化等领域表现出了很好的催化性能。“三苯”在石油产品中占有极其重要的地位, 其主要是通过石脑油重整和蒸汽裂解等工艺来生产。重整油中通常含有微量的烯烃杂质, 这部分烯烃性质活泼, 易形成胶质会影响芳烃产品的质量, 而且对一些后续加工过程会有不良影响, 为了得到合格的化工原料并保证后续工艺的顺利进行, 必须将芳烃中的烯烃杂质深度脱除^[2]。笔者考察了经过铵离子交换改性后的 MCM-22 分子筛催化剂在催化脱除芳烃中微量烯烃反应中的性能。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

MCM-22 分子筛原粉, 北京石油科学研究院; 氧化铝, 姜堰化工助剂厂; 氯化铵, 分析纯, 上海统亚化工科技发展有限公司。实验所用原料是来自中石化

镇海炼化分公司的 PX 重整油, 溴指数约在 1 000 左右, 主要成分是 C₈、C₉、C₁₀ 芳烃, 其组成见表 1。

表 1 芳烃原料成分的质量分数

表 1 芳烃原料成分的质量分数		%	
非芳烃	0.238	邻二甲苯	21.042
乙苯	7.885	C ₈ 芳烃	60.592
对二甲苯	9.284	C ₉ 芳烃	32.360
间二甲苯	21.881	C ₁₀ 芳烃	6.810

1.2 催化剂的制备

取 1 mol/L 的 NH₄Cl 溶液加入到 MCM-22 分子筛中进行离子交换, 交换液与 MCM-22 的体积质量比为 4 mL/g, 90 ~ 100℃ 恒温交换 1 h, 过滤分离, 并用去离子水洗涤至中性, 在 90℃ 下干燥后得到第 1 次离子交换样品。重复上述步骤, 离子交换次数从 1 次到 6 次。

将离子交换后的分子筛与氧化铝按一定的质量比混合, 并加入稀硝酸溶液进行混捏、成型、烘干、焙烧, 研磨后筛选 20 ~ 40 目的颗粒待用。

1.3 催化剂的表征和活性评价

采用日本理学 DMAX-III CX 射线仪进行 XRD

收稿日期: 2009-08-08

作者简介: 江正洪(1961-), 男, 博士, 高级工程师, 主要从事石油加工及石油化工研究, 021-64252274; 施力(1961-), 男, 博士, 教授, 主要从事石油化工催化剂及催化材料研究, 通讯联系人, yyshi@ecust.edu.cn。

测试;TG-DTA谱在SDT Q600仪器上获得;采用吡啶吸附-红外光谱法测定催化剂的酸性。

实验装置为连续的微型固定床反应器,不锈钢管式反应器长50 cm、内径6 mm,将2 mL的20~40目催化剂颗粒装填于反应器的中部,两端填充1.5 mL的40~60目的石英砂。反应器压力为1 MPa,控制反应压力维持反应物料为液相,反应温度为170℃左右,体积空速为30 h⁻¹。进行连续脱烯烃反应,对反应后油品每隔一定时间取样测定其溴指数,并根据反应前后的溴指数计算烯烃转化率来衡量催化剂活性的高低。溴指数的分析测试遵照国家石油化工行业标准SH/T 0630—1996。

2 结果与讨论

2.1 XRD 表征

图1 XRD结果表明,离子交换处理没有改变MCM-22分子筛本身的晶格结构,也没有新的物相产生,即分子筛仍然保持了原有的骨架结构;只是随着交换度的增加,衍射峰的强度略有减弱,分子筛的相对结晶度有所下降。

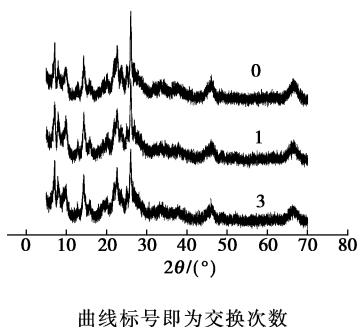


图1 焙烧后MCM-22催化剂的XRD图

2.2 铵离子交换次数对MCM-22分子筛催化剂活性的影响

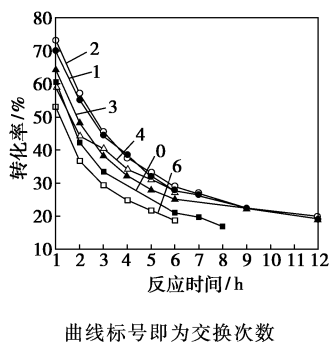


图2 不同铵交换次数对MCM-22催化剂活性的影响

从图2可看出,MCM-22分子筛经离子交换后,催化剂的活性得到一定程度的提高,催化剂寿命也

得到了延长,尤其是第2次离子交换的分子筛催化剂脱烯烃效果最好;但至第3次离子交换后,催化剂的活性和寿命虽然仍比未进行交换的催化剂好,但已经比第2次交换的要差,过多的离子交换次数不能明显地提高催化剂的活性和寿命。

通过离子交换,分子筛中残余Na的含量得到降低,这部分失去的Na原本在分子筛上面所占据的空间位置会被NH₄⁺取代,经过高温焙烧后实际都转变成成为固体酸中心^[3]。固体酸中心的量得到了增加,反应活性中心的数目就得到增加,具体的表现就是催化剂的初活性得到了提高,寿命也得到了延长。但是随着交换次数的增加,残余Na的含量越来越低,进一步的脱除变得越来越困难。固体酸中心不会在数量上再发生明显的增加,催化剂的活性也不会再发生明显的改变了。

2.3 铵离子交换次数对MCM-22分子筛催化剂酸量的影响

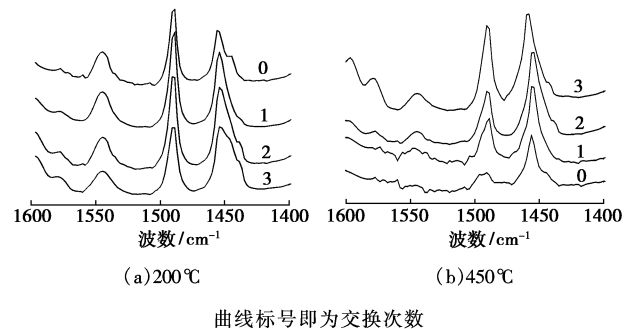


图3 200℃和450℃脱附的红外光谱图

从吡啶吸附的IR谱图(图3)可以看出,200℃和450℃脱附时表征L酸的1450 cm⁻¹和表征B酸的1540 cm⁻¹处均出现较强的吸收峰,表明催化剂含有大量的B酸和L酸。用Omic软件技术计算催化剂的酸量,计算结果列于表2。

表2 离子交换后催化剂的表面酸含量 10⁻⁴ mol/g

离子交换次数	总酸	总L酸	总B酸	强L酸	强B酸	弱L酸	弱B酸
0	33.3	12.67	20.63	9.46	2.78	3.21	17.85
1	47.44	19.65	27.79	14.66	6.70	4.99	21.09
2	52.17	25.39	26.78	18.69	6.24	6.7	20.54
3	47.21	25.29	21.92	18.78	8.91	6.51	13.01

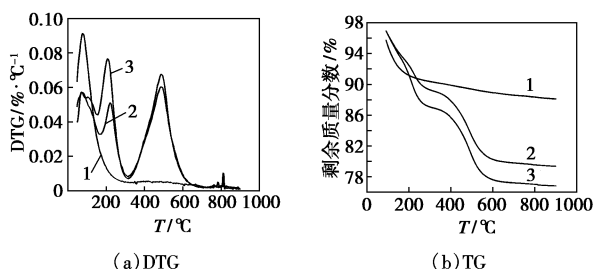
经离子交换后,催化剂的固体酸中心明显增多;而且随着交换度的增多,总B酸量、总L酸量和弱B酸量、弱L酸量先增大后减少,这是因为离子交换处理能使分子筛骨架脱铝^[4],从骨架上脱除的铝发生迁移,迁移到MCM-22分子筛表面,富集在酸性位

上,骨架脱铝的结果导致与酸性位密切相关铝物种的减少,也使一些表面酸性位被覆盖,从而使表面酸量后来明显降低。其中第 2 次离子交换催化剂的各种酸中心的量为最大值或接近最大值,结合前面的活性实验即第 2 次交换的催化剂活性最优,表明 B 酸中心和 L 酸中心都是反应的活性中心,固体酸中心的增多有助于脱烯烃反应的进行。

2.4 催化剂的失活

实验所用催化剂失活的主要因素是催化剂表面结焦和孔被堵塞。大量实验结果表明,分子筛催化剂的失活是从晶内孔开始,主要是在固体酸中心上发生积碳的现象,并且随着催化剂运转时间的增加,失活程度也随之加深,积碳的现象逐渐向外扩展,最终堵塞分子筛催化剂的内部通道、占据活性位,导致催化剂的失活。

对催化剂进行热重分析,从图 4 中可以看出,新鲜、未反应的催化剂在 DTG 曲线上主要出现一个峰,即 100℃左右的温区,这是因为催化剂吸附空气中的水在加热的情况下汽化而引起的失重(800℃附近出现一个小峰,是由于催化剂在高温下发生了内部组分及结构的破坏而引起的)。



1—未反应;2—反应 3 h;3—反应 6 h

图 4 催化剂的热重分析图

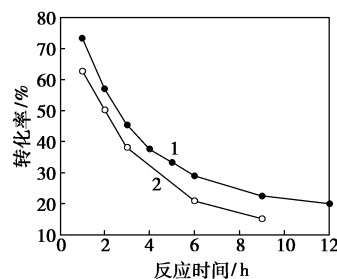
失活后的催化剂在烧焦 DTG 曲线上主要出现了 3 个峰(在其 TG 曲线上均有对应的失重):第 1 个也出现在 100℃左右,失重幅度较大,是脱附催化剂表面吸附水,因为催化剂吸附空气中的水较多;第 2 个出现在 180~230℃,失重幅度较小,为脱孔道内物理吸附水以及表面吸附的重整油;第 3 个出现在 350~600℃,失重幅度最大,为催化剂结焦物的燃烧,可以看出到 650℃时积碳已基本燃烧完全。

从 TG 图上还可以看出,反应 6 h 的催化剂表面结焦要比反应 3 h 的催化剂严重,比 DTG 曲线上对应的失重峰面积要大。

2.5 催化剂的再生

结焦失活是个可逆过程,选取效果最佳的第 2 次离子交换的失活催化剂进行再生实验。空气吹

扫、550℃下焙烧失活的催化剂,除去催化剂表面积碳,使催化剂恢复活性,在同样的操作条件下进行再生催化剂脱烯烃活性的考察,实验结果如图 5。可见通过烧焦可在很大程度上恢复催化剂的活性,这说明沉积在催化剂上面的焦炭并不对催化剂的活性中心产生永久性破坏作用,而只是堵塞了催化剂的传质通道,使得反应物和生成物分子的扩散受到阻碍。对比新鲜催化剂,再生催化剂无论是在初活性还是在寿命上面都有一定的差距,这是因为再生时,过高的温度容易破坏分子筛结构,在 550℃下焙烧再生,催化剂表面仍有小部分焦炭无法烧掉,催化剂的活性并没有完全得到恢复。



1—新鲜;2—再生

图 5 第 2 次离子交换的 MCM-22 催化剂再生前后效果比较

3 结语

MCM-22 分子筛应用于芳烃脱烯烃反应是可行的,该分子筛经过铵离子交换处理后,固体酸量能大大增加,但不随交换次数的增加而线性增加,交换 2 次的酸量增加最多。交换后催化剂的活性及寿命得以提高,烯烃的转化率从未交换前的 60.64% 提高到 73.23%。催化剂失活主要是因为其表面结焦,经焙烧再生后,催化剂的活性能得到大部分的恢复。MCM-22 用于该研究国内外尚无报道,本研究是其应用的一个新探索,希望能以可再生的分子筛催化剂取代工业上不可再生、污染大的白土脱烯烃工艺,这是其在绿色环保化工领域有益的应用尝试。

参考文献

- [1] Corma A, Corell C, et al. Proposed pore volume topology of zeolite MCM-22 based on catalytic tests[J]. Appl Catal A, 1994, 115(1): 121 - 134.
- [2] UOP Inc(Des Plaines, IL). Removal of trace olefins from aromatic hydrocarbons: US, 4795550[P]. 1989 - 01 - 03.
- [3] 张春勇,郑纯智. 铵离子交换对 β 沸石酸性的影响[J]. 江苏技术师范学院学报, 2006, 12(2): 10 - 12.
- [4] 刘盛林,郭晓野,张泽凯,等. MCM-22 分子筛介孔对汽油烷基硫影响[J]. 石油学报:石油加工, 2008(增刊): 88 - 92. ■