

黄铁矿用于减压渣油低压催化 加氢轻质化研究

刘学蛟, 马风云*, 牛春革, 陈秋艳

(石油天然气精细化工教育部和自治区重点实验室, 新疆大学化学化工学院, 新疆 乌鲁木齐 830046)

摘要:以某炼厂减压渣油为研究对象,在高压反应釜中,以硫化化合物的形式存在的黄铁矿作为催化剂。在不同粒度下分别采用正交和单因素实验方法考察了温度、氢初压和反应时间对其加氢轻质化的影响。结果表明:该油样的加工性能尚好;当其粒度为200目时,通过 $L_9(3^4)$ 正交实验,获得油样加氢轻质化的适宜工艺条件: $T=440^\circ\text{C}$,氢初压 $p(\text{H}_2)=6\text{ MPa}$, $t=45\text{ min}$,且温度对沸程 $\leq 330^\circ\text{C}$ 馏分的收率($\eta_{\leq 330^\circ\text{C}}$)影响高度显著,对生焦率影响显著。催化剂加入量单因素考察结果表明,加入量从1%增至5%,生焦率由7.84%降低到4%,对 $\eta_{\leq 330^\circ\text{C}}$ 无影响,约为60%;当其粒度为50 000目(254 nm)时,生焦率降低至2.95%,但 $\eta_{\leq 330^\circ\text{C}}$ 同时降低为40.29%。

关键词:减压渣油;低压加氢;黄铁矿

中图分类号:TE62

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)02-0101-05

Catalytic hydro-lighting of petroleum vacuum residue at low hydrogenating pressure using pyrite as catalyst

LIU Xue-jiao, MA Feng-yun*, NIU Chun-ge, CHEN Qiu-yan

(Petroleum And Natural Gas Fine Chemical Engineering Key Laboratory, Xinjiang University of Chemistry & Chemical Engineering, Urumqi 830046, China)

Abstract: Pyrite is used to catalyze the hydro-lightening reaction of petroleum vacuum residue sample in a high-pressure reactor at low-pressure in this study. The effects of temperature, initial hydrogen pressure and reaction time on the hydro-lightening are investigated. The results show that the petroleum vacuum residue exhibits a perfect processing property. When the particle size of pyrite is 200 mesh, the optimal conditions for hydro-lightening are shown as follows: 440°C of temperature, 6 MPa of hydrogen pressure and 45 minutes of reaction time. And the temperature has a highly significant impact on value of $\eta_{\leq 330^\circ\text{C}}$ and coke yield. The results of single factor experiment for addition of catalyst shows that the rate of coke yield is reduced from 7.84% to 4% when the amount of catalyst is increased from 1% to 5%. However, the addition of catalyst has no impact on the value of $\eta_{\leq 330^\circ\text{C}}$, which is about 60%. When the particle size of pyrite is 50000 mesh (254 nm), the rate of coke yield decreases to 2.95%, and $\eta_{\leq 330^\circ\text{C}}$ decreases to 40.29%.

Key words: petroleum vacuum residue; low pressure hydrogenation; pyrite

随着全球经济的发展,成品油需求持续增长^[1]。提高石油资源的利用率,关键是要把减压渣油最大限度地转化为市场大量需要的运输燃料,特别是柴油,这是当前炼油行业面临的一个世界级难题^[2]。目前渣油加工工艺主要有延迟焦化、减黏裂化、重油催化裂化和重油加氢等4个工艺过程^[3]。渣油悬浮床加氢裂化工艺是一种新兴的重油加工工艺,在国内外受到广泛关注^[4]。据相关文献报道^[5],铁系催化剂由于具有相对较高的活性、价格低廉、环境友好等特点,成为催化剂研究的热点。催化剂预硫化过程通过生成硫化态的催化剂活性体和提高催化剂的分散度,有效促进其催化活性。文献[6]中报道称,在反应体系中存在硫的情况下,催化剂主要活性物种是磁黄铁矿。

笔者采用廉价可弃的固体粉末黄铁矿作为催化剂,选取某炼厂减压渣油为研究对象,考察了影响其加氢的因素:温度、氢初压和反应时间,并对其反应机理进行了初步分析。

1 实验部分

1.1 主要实验设备及药品

反应器为CJF-1型高压反应釜,体积为1 L,锚式搅拌,程序控温,间歇操作。

主要药品:正己烷,天津市致远化学试剂公司生产;甲苯,天津市永晟精细化工公司生产; Fe_2O_3 ,天津市福晨化学试剂公司生产;硫磺粉,天津市化学试剂四厂生产,上述药品均为分析纯。氢气,体积分数为99.999%,乌市鑫天意矿业公司生产。

收稿日期:2013-09-26

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21276219)

作者简介:刘学蛟(1987-),男,硕士,主要从事煤直接液化及其催化剂研究, jiao365@126.com;马风云(1955-),女,硕士,教授,主要从事煤炭洁净转化等研究,通讯联系人, ma_fy@126.com。

1.2 反应过程

称取 150 g 油样及适量催化剂加入反应釜中,用 3 MPa 氢气吹扫 3 遍,充至反应压力,搅拌转速为 300 r/min。程序升温,待温度升至反应温度时计时。达到指定反应时间,停止加热,取出反应釜,强制风冷至室温,收集所有反应产物。

1.3 液化产物的分离与计算

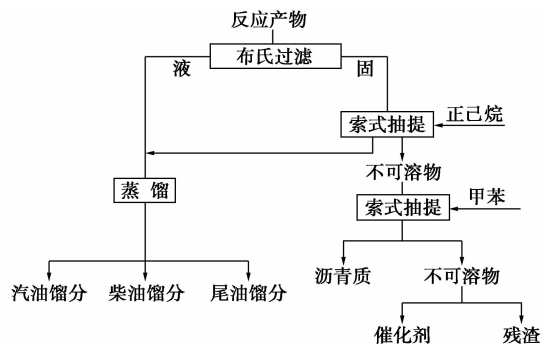


图 1 反应产物分离图

反应产物的分离过程如图 1 所示。首先,对反应产物采用布氏漏斗进行常压过滤分离。对滤饼依次用正己烷和甲苯索氏抽提。显然正己烷可溶物的

组成与滤液的组成相同,故此可将两者相混合后进行常压蒸馏。依据沸程切割为汽油($\leq 180^\circ\text{C}$)、柴油($180 \sim 330^\circ\text{C}$)和加氢尾油($> 330^\circ\text{C}$)三部分。定义 $\leq 330^\circ\text{C}$ 馏分量 = 汽油量 + 柴油量。甲苯可溶物为沥青烯,甲苯不溶物为残渣。

滤液部分的计算:

$$\eta(\text{汽油})\% = (\text{汽油量} / \text{油样量}) \times 100\%$$

$$\eta(\text{柴油})\% = (\text{柴油量} / \text{油样量}) \times 100\%$$

$$\eta_{(\leq 330^\circ\text{C})}\% = [(\text{汽油量} + \text{柴油量}) / \text{油样量}] \times 100\%$$

$$\eta_{\text{加氢尾油}}\% = (\eta_{\text{油}} - \eta_{\leq 330^\circ\text{C}}) \times 100\%$$

滤饼部分的计算:

$$\eta_{\text{Coke}}\% = (\text{甲苯不溶物量} / \text{油样量}) \times 100\%$$

轻油产率和气产率计算:

$$\eta_{\text{oil}}\% = [(\text{滤液量} + \text{正己烷可溶物量}) / \text{油样量}] \times 100\%$$

$$\eta_{\text{Gas}}\% = [(\text{油样量} + \text{催化剂量} - \text{滤液量} - \text{滤饼量}) / \text{油样量}] \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 油样基本性质与加工性质分析

油样为某炼厂减压渣油,基本性质见表 1。

表 1 油样基本性质

组分质量分数 $w(\text{daf})/\%$				金属质量分数/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$				$w(\text{S})/\%$	$w(\text{N})/\%$	沸点/ $^\circ\text{C}$	酸值/ $[\text{mg}(\text{KOH}) \cdot \text{g}^{-1}]$	残炭值/ $\%$
饱和分	芳香分	胶质	沥青质	Ni	V	Fe	Ca					
75.58	4.28	19.46	0.68	20.34	3.56	33.17	454.4	0.29	0.58	≥ 520	2.16	12.72

油样的热重分析结果如图 2 所示。由图 2 可知,油样热解大致分为 3 个阶段:在室温至 270°C ,失重曲线下降缓慢,失重率变化较小,油样持续发生干燥脱水、脱羧基等反应;在温度 $\in [270, 510]^\circ\text{C}$,失重量超过 90%,表明这是油样的主要裂解区域;当温度大于 510°C 后,残留量为 8.21%,与表 1 所列的油样残炭值基本一致。失重曲线几乎无变化,表明油样几乎全部裂解。

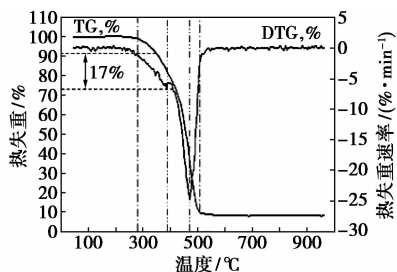


图 2 油样热重分析

由图 2 中 DTG 曲线可知,在温度 $[270, 390]^\circ\text{C}$ 之间,出现第 1 个小的裂解峰,失重量为 17%;当温度为 468.6°C 时,失重速率达到最大,为 $25.40\%/ \text{min}$ 。

在渣油加氢轻质化工艺中,若将反应温度确定在第 2 个裂解峰处,反应中产生自由基的速率如果小于裂解速率,就会促进胶质分向沥青质转化,所以温度不宜过高。

2.2 黄铁矿作为油样加氢轻质化催化剂

2.2.1 矿样的预处理及其表征

矿样取自玛纳斯县,研磨,过 200 目筛。矿样元素分析结果如表 2 所示。

表 2 矿样电子能谱分析结果

w/%							$n(\text{S})/n(\text{Fe})$
O	Al	Si	S	Fe	Cu	Total	
9.28	0.29	0.57	45.32	43.73	0.80	100.00	1.81

由表 2 可知,在矿样中,S 和 Fe 质量分数相当,分别高达 45.32% 和 43.73%。Fe 是油样催化加氢轻质化反应的主催化剂,S 为助催化剂;O 的质量分数为 9.28%,在反应中,会消耗一部分氢,使反应局部供氢不足;Cu、Si 和 Al 的质量分数均不足 1%,但在反应中,Si、Al 的存在会促使 S、Fe 结块,影响反应进行。

矿样的 XRD 和 SEM 分析分别如图 3 和图 4 所示。图 3 中,标注“▲”的峰有 11 个,与 FeS_2 标准卡片相对照,这 11 个峰与其衍射峰吻合,由此表明,矿样化合物形态为 FeS_2 。而表 2 所示 S/Fe 摩尔比为 1.81,这说明,有少量 Fe 与其他元素相结合,标注“●”的峰有 3 个,其位置分别在 $2\theta = 26.32^\circ$ 、 30.04° 和 47.32° 处。由图 4 可知,矿样成块状,形状不规则,无内孔,有棱角,其粒度小块约 $5\ \mu\text{m}$,大块约 $30\ \mu\text{m}$,其表面附有微小的白色颗粒,可能为杂质。

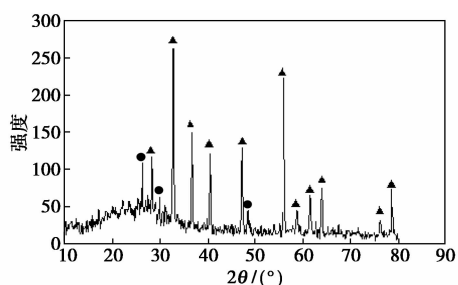


图 3 矿样 XRD 分析

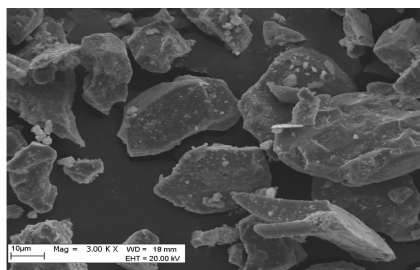


图 4 矿样扫描电镜图(过 200 目筛)

2.2.2 油样加氢轻质化的适宜工艺条件

选取温度、氢初压和反应时间 3 个因素,并采用正交试验设计方法,得到以 200 目矿样为催化剂时,油样加氢轻质化的适宜工艺条件。每个因素选取 3 个水平,故选用 $L_9(3^4)$ 正交表,其因素水平表见表 3。油样加氢轻质化的 $L_9(3^4)$ 正交试验条件及结果见表 4。

表 3 渣油加氢轻质化的因素水平表

水平	$T/^\circ\text{C}$	$p(\text{H}_2)/\text{MPa}$	t/min
1	420	8	60
2	430	6	75
3	440	7	45

9 组试验的油品分析结果如表 5 所示。生焦率和 $\eta_{\leq 330^\circ\text{C}}$ 的直观分析如图 5 和图 6 所示。对于生焦率和 $\eta_{\leq 330^\circ\text{C}}$ 而言,温度的三水平变化梯度最大。故此,温度是最重要的影响因素。

表 4 正交试验条件及结果

序号	$T/^\circ\text{C}$	$p(\text{H}_2)/\text{MPa}$	t/min	空列	气产率/%	油产率/%	沥青质产率/%	生渣率/%
1	420	8	60	1	3.89	88.32	9.91	0.11
2	420	6	75	2	3.00	95.88	3.58	2.11
3	420	7	45	3	7.32	85.60	3.43	3.65
4	430	8	75	3	12.84	80.24	3.20	4.39
5	430	6	45	1	11.23	79.52	1.98	7.28
6	430	7	60	2	11.40	79.05	2.63	6.92
7	440	8	45	2	11.71	78.44	2.95	6.89
8	440	6	60	3	11.79	80.10	3.35	4.75
9	440	7	75	1	13.02	77.14	3.50	6.32

表 5 轻质化油品质分析

序号	汽油/% ($\leq 180^\circ\text{C}$)	柴油/% ($180, 330^\circ\text{C}$)	尾油/% ($> 330^\circ\text{C}$)	$\eta_{\leq 330^\circ\text{C}}/\%$
1	13.25	43.07	43.68	51.40
2	15.78	42.82	41.40	48.46
3	18.68	45.23	36.09	54.71
4	35.20	45.59	19.03	64.83
5	31.16	47.18	21.66	62.30
6	35.28	46.04	18.68	64.28
7	32.59	48.46	18.95	63.83
8	33.10	48.81	18.09	65.61
9	37.04	45.41	17.55	63.60

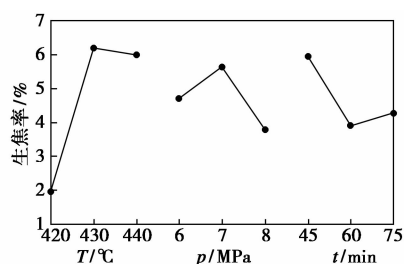
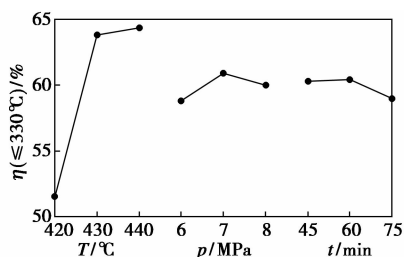


图 5 生焦率的直观分析图

图 6 $\eta_{\leq 330^\circ\text{C}}$ 的直观分析图

$\eta_{\leq 330^\circ\text{C}}$ 和生焦率的方差分析如表 6 所示。由

表 6 可知,对于 $\eta_{\leq 330^{\circ}\text{C}}$ 而言,温度 $FT = 37.12 > F_{0.01}(2,6) = 10.92$,即在选定的实验条件范围内,温度对 $\eta_{\leq 330^{\circ}\text{C}}$ 有非常显著的影响,氢初压和反应时间对 $\eta_{\leq 330^{\circ}\text{C}}$ 无影响,对于 p 和 t 的均方均小于误差的均方,故将之归入误差。对于生焦率而言,温度 $FT = 37.12 > F_{0.05}(2,2) = 19.00$, $FP = 2.92$, $Ft = 4.03$,均小于 $F_{0.05}(2,2) = 19.0$,即在选定的实验条件范围内,温度对生焦率的有显著影响,氢初压和反应时间对 $\eta_{330^{\circ}\text{C}}$ 无影响。故此,以矿样为催化剂,油样加氢轻质化的最优实验方案为 $T = 440^{\circ}\text{C}$, $p(\text{H}_2) = 6 \text{ MPa}$, $t = 45 \text{ min}$ 。

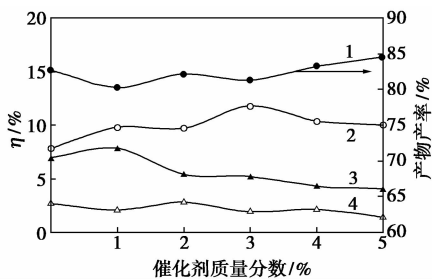
表 6 $\eta_{\leq 330^{\circ}\text{C}}$ 和生焦率的方差分析

差异源	SS	df	MS	F	显著性	
$\eta_{(\leq 330^{\circ}\text{C})}$	t	315.60	2	157.8	37.12	★★
	误差	25.21	6	4.25		
生焦率	t	34.26	2	17.13	19.86	★
	p	5.04	2	2.52	2.92	
	t	6.95	2	3.48	4.03	
	误差	1.73	2	0.86		

注: $F_{0.01}(2,6) = 10.92$; $F_{0.05}(2,6) = 5.14$; $F_{0.01}(2,2) = 99.0$; $F_{0.05}(2,2) = 19.0$ 。

2.2.3 矿样加入量的影响

固定 $T = 440^{\circ}\text{C}$, $p(\text{H}_2) = 6 \text{ MPa}$, $t = 45 \text{ min}$, $n(\text{S})/n(\text{Fe}) = 1.0$,矿样的加入量依次为 1%、2%、3%、4% 和 5% (Fe 基)。其加入量对各轻质化产物产率和轻质油馏分分配的影响分别如图 7 和图 8 所示。

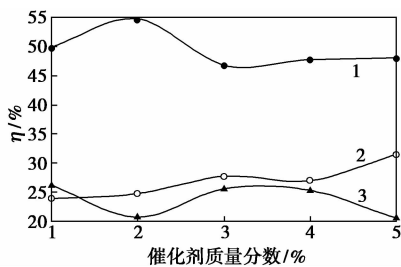


1—轻质油;2—气;3—焦炭;4—AS

图 7 矿样用量对轻质化产物产率的影响

由图 7 可知,当催化剂质量分数依次为 1%、2%、3%、4% 和 5% 时,轻质油收率 + 气产率分别为 90.08%、91.18%、92.24%、93.57% 和 94.55%。当催化剂质量分数由 1% 增至 5% 时,生焦率从 7.84% 降至 4.00%,生焦率降低了 3.84 个百分点。这是因为催化剂质量分数增大,油样热裂解产生的

分子自由基与催化剂活性中心接触的几率变大,得到及时饱和,抑制其缩聚,从而降低生焦率。



1—柴油;2—尾油;3—汽油

图 8 矿样用量对轻质油各馏分分配的影响

由图 8 可知,随催化剂质量分数的增加,对轻质油中(汽油 + 柴油)馏分产率几乎无影响。故此,以轻质油中柴油馏分产率为目标,催化剂适宜质量分数为 2%。

对于重油加氢精致催化剂的要求,除了催化剂高度分散之外,催化剂前身物转化为活性硫化物的反应速率要快。若该速率较慢,尽管有催化剂存在,重油加氢裂化中发生的反应仍以热裂化反应为主^[7-8]。虽然矿样化合物形态为 FeS_2 ,但根据上述实验结果可以表明,该形态的硫化物对该油样的轻质化以及油品的提质作用不大,对降低生焦率起一定的作用。

2.2.4 矿样粒度的影响

为了考察矿样粒度对渣油加氢轻质化性能的影响,对 200 目矿样(记为 $\text{Cat}1^{\#}$)进行深度研磨。所用仪器为高能纳米冲击磨。分别在 0.5、2、4 h 和 6 h 取样,并分别记为 $\text{Cat}2^{\#}$ 、 $\text{Cat}3^{\#}$ 、 $\text{Cat}4^{\#}$ 和 $\text{Cat}5^{\#}$ 。 $\text{Cat}2^{\#}$ 、 $\text{Cat}3^{\#}$ 、 $\text{Cat}4^{\#}$ 和 $\text{Cat}5^{\#}$ 矿样的扫描电镜图分别如图 9 ~ 图 12 所示, $\text{Cat}1^{\#}$ 的扫描电镜图见图 5。

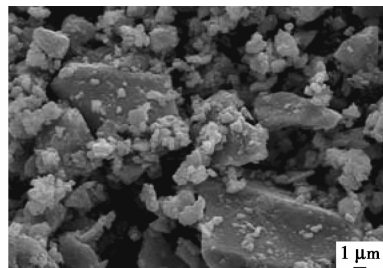


图 9 $\text{Cat}2^{\#}$ 的 SEM 图(放大倍数 10 000)

从图 9 ~ 图 12 可以看出, $\text{Cat}2^{\#}$ 在研磨过程中部分破碎,其大颗粒与未深度研磨的形貌相同,成块状,有棱角,约 $10 \mu\text{m}$,小颗粒达到纳米级,粒度分布较宽; $\text{Cat}3^{\#}$ 明显比 $\text{Cat}2^{\#}$ 的粒度变细,其大颗粒在

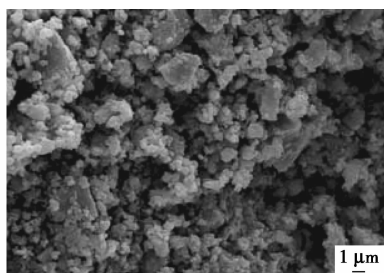


图 10 Cat. 3# 的 SEM 图(放大倍数 10 000)

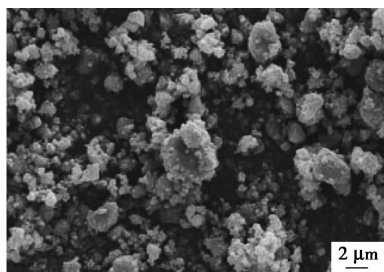


图 11 Cat. 4# 的 SEM 图(放大倍数 10 000)

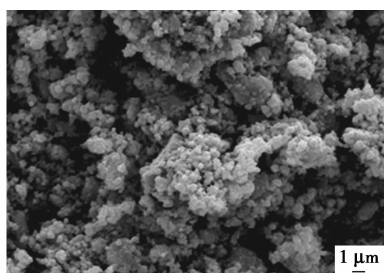


图 12 Cat. 5# 的 SEM 图(放大倍数 10 000)

4 μm 左右,棱角模糊;Cat. 4# 的颗粒呈圆球状,大颗粒尺寸在 3 μm 左右,粒度分布变窄;Cat. 5# 的颗粒呈圆球状,粒度分布均一,局部有团聚现象,属于纳米级催化剂。

采用激光粒度仪对 4 种粒度的矿样进行粒度测试。制样:把约 2 mg 样品分别加入约 7 mL 的水、四氢萘、正己烷和乙醇中,超声振荡 1 h。结果发现,Cat. 2# 和 Cat. 3# 的分散性差,且静置后迅速沉降,Cat. 4# 和 Cat. 5# 在溶剂乙醇中分散性较好,故只对 Cat. 4# 和 Cat. 5# 进行粒度分析测试,Cat. 4# 和 Cat. 5# 样品的粒度表征分别如图 13 和图 14 所示。由

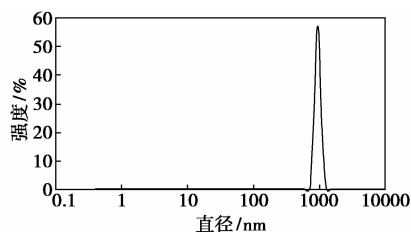


图 13 Cat. 4# 的粒度表征

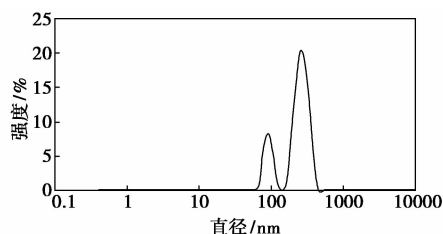


图 14 Cat. 5# 的粒度表征

图 13 和 14 可知,Cat. 4# 和 Cat. 5# 的平均粒度在 1.5 μm 和 0.25 μm 左右。

固定反应条件 $T = 440^{\circ}\text{C}$, $p(\text{H}_2) = 6 \text{ MPa}$, $t = 45 \text{ min}$,矿样质量为铁基质量的 2%, $n(\text{S})/n(\text{Fe}) = 1.0$,以 Cat. 1#、2#、3#、4# 和 5# 矿样为催化剂,分别考察不同粒度矿样对油样加氢轻质化的影响。矿样粒度对轻质化产物产率的影响和轻质油各馏分配比的影响分别如表 7 和表 8 所示。

表 7 不同矿样粒度对产物分布影响

	矿样粒度				
	1#	2#	3#	4#	5#
气产率/%	10.72	8.24	9.44	4.81	4.94
油产率/%	77.32	85.63	85.09	90.95	90.86
沥青质产率/%	2.12	1.41	1.83	1.69	1.25

表 8 不同矿样粒度对馏分配比影响

	矿样粒度				
	1#	2#	3#	4#	5#
汽油馏分/%	34.53	21.62	20.66	13.61	12.51
柴油馏分/%	44.18	45.57	61.92	34.94	31.83
尾油馏分/%	21.29	32.81	17.42	51.45	55.66

由表 7 可知,Cat. 1# 变为 5# 时,轻质油收率由 79.23% 增至 91.96%,增大了 8.73 个百分点;气产率由 9.68% 降至 4.94%,下降了 4.74 个百分点;生焦率由 5.42% 降至 2.95%,下降了 2.47 个百分点。由此表明,矿样粒度的减小有利于渣油加氢轻质化。依据文献[9],催化剂粒径的减小,增大了催化剂外表面积,减小内扩散距离,有利于增加渣油大分子与活性中心接触几率。由表 8 可知,催化剂粒度减小,加氢尾油收率上升,油品变差,汽+柴油馏分收率也呈下降趋势,两者下降的幅度相当。这是由于催化剂粒度的减小,发生局部团聚现象,使暴露的活性中心量减少的缘故。

(下转第 107 页)

(MWNT)购于中科院成都有机化工有限公司,其外径大约为 30 nm;过氧化苯甲酰(BPO)购于北京现代东方精细化学试剂有限公司;DMSO、DMF、CHCl₃等溶剂均为分析纯,购于天津永大试剂有限公司。

1.2 分析与测试仪器

包覆后的碳纳米管样品少量溶于 DMSO 中,超声分散 30 min,滴加到铜网上,晾干后在 TecnaiG220 型透射电镜(TEM)下观测产物形貌。红外光谱(FTIR)分析在德国 BRUKER TENSOR 透射红外光谱仪上进行,先称取少量包覆后的样品,用 KBr 研磨压片,再分析产物的微观结构。拉曼光谱(RAMAN)选用英国雷尼绍公司的 Renishawinvia 型拉曼光谱仪,激光波段为 514 nm,功率为最大功率的 10%,称取少量粉末样品,置于载玻片上进行拉曼测试。包覆后的碳纳米管粉料的热失重实验在德国耐驰 TG209F3 型热失重分析仪(TGA)上进行,所有样品测试过程中均在氮气保护中(30 mL/min)进行,测试温度范围为 50 ~ 600°C,升温速率为 10°C/min。

1.3 聚 MMA-POSS 包覆多壁碳纳米管核壳型杂化材料的制备

称取质量为 50 mg 的 MWNT 于三口烧瓶中,按

(上接第 105 页)

3 结论

(1)通过对矿样进行元素、化合物形态及形貌分析可知,黄铁矿中 Fe 和 S 质量分数分别为 43.73% 和 45.32%,化合物形态为 FeS₂,其形貌成块状,形状不规则,无内孔。

(2)选取反应温度、氢初压和反应时间 3 个因素为考察对象,选用 L₉(3⁴) 正交表,考察以 200 目矿样为催化剂,油样催化加氢轻质化的适宜工艺条件,结果表明:温度对 $\eta_{(\leq 330^\circ\text{C})}$ 影响高度显著,对生焦率影响显著。适宜工艺条件为 $T = 440^\circ\text{C}$, $p(\text{H}_2) = 6 \text{ MPa}$, $t = 45 \text{ min}$,此时 $\eta_{(\leq 330^\circ\text{C})}$ 为 61.86%,生焦率为 5.42%。

(3)以 FeS₂ 形态存在的矿样,增加其加入量,对油样轻质化过程产生一定促进作用,对降低生焦率产生积极作用,对轻质化油馏分分配几乎无影响。

(4)随着矿样粒度的减小,生焦率呈下降趋势,轻质油收率整体呈上升趋势。由 Cat. 1[#] 变化到 Cat. 5[#],生焦率下降了 2.47 个百分点,轻质油收率

质量比为 5、10、15 倍依次称取 MMA-POSS,用 20 mL DMF 溶解,置于上述三口烧瓶中,超声分散 20 min,再加入 80 mL DMF 超声 15 min。将上述三口烧瓶移至油浴中,通氮气保护,搅拌 15 min。按单体的 5% 称取 BPO,搅拌 10 min,升温至 60°C 反应 8 h。反应停止后,用孔径为 0.22 μm 的 PTFE 滤膜抽滤,得到产品,并依次用 DMSO、DMF、CH₃CH₂OH、H₂O、CHCl₃ 超声洗涤各 15 min,最后得到聚 MMA-POSS 包覆的 MWNT(PMMA-POSS/MWNT)杂化材料,MMA-POSS 与 MWNT 的质量投料比为 5、10、15 时,对应的产物编号为 PMMA-POSS/MWNT5、PMMA-POSS/MWNT10 和 PMMA-POSS/MWNT15。

2 结果与讨论

不同单体添加量的 PMMA-POSS/MWNT 杂化材料的红外光谱图如图 1 所示,所有产物在 1 120 cm⁻¹ 都表现出了 Si—O—Si 的特殊振动峰,在 2 820 ~ 3 000 cm⁻¹ 随着单体添加量的增加 C—H 的伸缩振动峰也变的更加明显,此外在 1 730 cm⁻¹ 处 C=O 的伸缩振动峰也逐渐增强,表明在碳纳米管的表面交联上了单体 MMA-POSS。

增大了 8.73 个百分点。轻质油中(汽油 + 柴油)馏分总量呈下降趋势。

参考文献

- [1] 边钢月,张福琴.渣油加氢技术进展[J].石油科技论坛,2010,(6):13-17.
- [2] 王建国,江林.减压渣油悬浮床加氢裂化技术—当代炼油工业的前沿技术[J].中外能源,2010,15(6):63-75.
- [3] 李雪静,任文坡.国内外渣油悬浮床加氢裂化技术进展[J].石化技术,2012,19(1):65-70.
- [4] 张数义,邓文安,罗辉,等.渣油悬浮床加氢裂化反应机理[J].石油学报(石油加工),2009,25(2):145-148.
- [5] 杨圣闯.渣油—煤加氧共炼的超细分散型催化剂的研究[D].山东东营:中国石油大学(华东),2006.
- [6] Vive R,Parham,David E,et al. Finely dispersed iron, iron-molybdenum, and sulfated iron oxides as catalysts for coprocessing reactions [J]. Energy & Fuels,1991,5:712-720.
- [7] 尚猛,李传,邓文安,等.渣油悬浮床加氢裂化油溶性催化剂的性能[J].石油学报(石油加工),2011,27(3):362-366.
- [8] Derbyshire F. Catalysis in coal liquefaction: Status and directions for research [J]. Prep Div Fuel Chem ACS,1988,33(1):188-197.
- [9] 李新,王刚,孙素华,等.粒径变化对沸腾床渣油加氢催化剂的影响[J].当代化工,2012,41(6):559-561. ■