

# $C_8^+$ 重整混合芳烃精制催化剂 TCDTO-1的研制

吴青<sup>1</sup>, 侯章贵<sup>1</sup>, 兰晓光<sup>1</sup>, 于海斌<sup>2</sup>, 臧甲忠<sup>2</sup>, 刘红光<sup>2</sup>

(1. 中海石油炼化有限责任公司惠州炼油分公司, 广东 惠州 516086;  
2. 中海油天津化工研究设计院, 天津 300131)

**摘要:**研究了采用大孔小晶粒分子筛作为活性组分, 非贵金属改性以提高反应的稳定性的脱烯烃 TCDTO-1 催化剂。由小晶粒分子筛制备的脱烯烃 TCDTO-1 催化剂具有良好的扩散性能、脱烯烃活性和稳定性, 在原料溴指数、温度、压力、空速等反应条件一致前提下, 其单程寿命为白土的 10 倍以上。催化剂再生 2 次后脱烯烃活性略有下降, 但是单程寿命有所提高。催化剂精制后产物分布和白土相比无明显变化。

**关键词:**  $C_8^+$  重整混合芳烃; 精制; 再生; 白土

中图分类号: TQ426.7

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)10-0099-04

## TCDTO-1 catalyst for refining process of mixed $C_8^+$ aromatics

WU Qing<sup>1</sup>, HOU Zhang-gui<sup>1</sup>, LAN Xiao-guang<sup>1</sup>, YU Hai-bin<sup>2</sup>,  
ZANG Jia-zhong<sup>2</sup>, LIU Hong-guang<sup>2</sup>

(1. CNOOC, Huizhou Refinery, Huizhou 516086, China;

2. CNOOC, Tianjin Chemical Research & Design Institute, Tianjin 300131, China)

**Abstract:** TCDTO-1 catalyst can be used in the refining process of mixed  $C_8^+$  aromatics, in which nanosized molecular sieve with large pore structure is used as active component and non-noble metals are used to improve the reactive stability. The results of stability study show that the running life of TCDTO-1 catalyst is ten times more than that of the industrial activated clay under the same condition. The running life is not obvious declined when the deactivated TCDTO-1 is regenerated two times. The product distribution refined by TCDTO-1 and clay is almost the same.

**Key words:** mixed  $C_8^+$  aromatics; refining process; regeneration; clay

芳烃是一类重要的化工原料, 而催化重整是生产芳烃的主要手段之一。重整生成油除芳烃外, 还含有微量的烯烃, 部分烯烃进入对二甲苯吸附分离单元会占据分子筛吸附剂的孔隙, 影响吸附剂性能; 进入甲苯歧化单元的烯烃会加剧歧化催化剂的失活速度。另外, 烯烃还会影响芳烃类产品的酸洗比色。随着重整尤其是连续重整装置苛刻度越来越高, 重整生成油中的烯烃含量也越来越高, 因此, 如何降低重整生成油中的烯烃含量, 尤其是降低  $C_8^+$  混合芳烃中的烯烃是工业上急需解决的一个难题<sup>[1]</sup>。

脱除烯烃的方法一般分为 3 种: 一种是采用催化加氢的方法, 典型工艺为美国 UOP 公司开发的 ORP 工艺<sup>[2]</sup> 和法国 IFP 开发的 Arofining 工艺<sup>[3]</sup>。加氢精制工艺虽然催化剂单程寿命长, 但是装置一次性投资大, 操作费用高, 影响了其进一步的工业应用。另一种应用更广泛的是白土非加氢精制; 第 2 种为国内外大多数装置采用的颗粒活性白土工

艺<sup>[4]</sup>。但是对于  $C_8^+$  馏分, 由于富含茛满和胶质等易使白土结焦的重芳烃组分, 因而白土更换十分频繁, 这不仅不利于安全生产, 而且废弃的白土污染环境, 处理费用较高; 第 3 种是分子筛非加氢精制技术, 如 ExxonMobil Chemical Company 的 Olgone 脱烯烃技术<sup>[5]</sup> 以及上海石油化工研究院 DOT-100 催化剂替代白土工艺<sup>[6]</sup>。Olgone 工艺工业试验数据为白土的 4~6 倍, 上海石油化工研究院开发的 DOT-100 催化剂使用寿命为白土的 7.8 倍。由于催化剂所用分子筛由人工合成制得, 价格昂贵, 如何提高催化剂的寿命及再生性能, 提高催化剂与白土的性价比, 降低运行成本成为该类催化剂的重要发展方向。

中国海洋石油总公司惠州炼化分公司和中国海洋石油总公司天津化工研究设计院开发了一种新型的单程寿命较长且可以反复再生的重整  $C_8^+$  混合芳烃非加氢精制催化剂 TCDTO-1, 可以用于取代白土。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

实验原料为中国海洋石油总公司惠州炼化分公司工业装置生产出来的未经白土精制的芳烃中间产品,原料溴指数为 863.2 mg(Br)/100 g,密度为 0.886 g/mL,胶质含量为 2.12 mg/100 g,原料组成见表 1。

表 1 芳烃原料组成

组分	非芳烃	甲苯	乙苯	C <sub>8</sub> 芳烃	C <sub>9</sub> 芳烃	C <sub>10</sub> 及以上芳烃
质量分数/%	<1	<3	6.86	42.8	36.6	8.3

分子筛为自制某型分子筛,NZA:小晶粒分子筛(300 nm);MZA:常规微米分子筛(800 nm)。黏合剂 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为山东氧化铝厂生产。

### 1.2 催化剂制备

以自制分子筛为原料,经过改性后作为活性组分,与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体按一定比例混合均匀,捏合成型制成脱烯烃催化剂,然后在 550℃ 空气氛围内焙烧 4 h,自然冷却后破碎成一定粒径颗粒备用。

### 1.3 催化剂评价方法

反应装置:小型加压固定床反应器;

反应条件:温度 = 170℃;压力 = 1.5 MPa;重时空速 = 25、10、1 h<sup>-1</sup>

### 1.4 分析方法

物性分析采用麦克公司 ASAP 2420 型全自动化学分析仪及 TENSOR 27 红外光谱仪;产品组成分析采用安捷伦 7890 型气相色谱;物料溴指数采用江苏姜堰市高分仪器有限公司生产的 ZBR-2000 型溴价溴指数分析仪仪器分析。该方法符合 SH/T 0630、ASTM D1492 等标准。溴指数以 mg(Br)/100 g 为单位。

## 2 结果与讨论

### 2.1 分子筛与活性白土的性能对比

相对于分子筛的微孔孔结构,白土提供的是丰富的中孔结构。白土和某分子筛(以下命名为“ZA”)孔结构比较如表 2 所示。从表 2 可以看出,ZA 分子筛孔分布较为集中,最可几孔分布为 <0.95 nm 的微孔<sup>[7]</sup>,而白土的孔分布较为平均,微孔和中孔均占有相当大的比例。从脱烯烃反应机理出发<sup>[8]</sup>,白土的较大孔径有利于反应的进行和产物的脱附。

表 2 ZA 分子筛和白土的孔结构比较

	白土	ZA 分子筛
平均孔半径/nm	3.4	1.5
孔半径体积分布/%		
<0.95nm	23.5	73.9
>12.6 nm	32.3	12.6
BET 比表面积/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	179	708

利用傅里叶红外光谱对 ZA 分子筛及白土的酸性性质进行了表征。其 1450 cm<sup>-1</sup> 处的吸收强度代表 L 酸,1540 cm<sup>-1</sup> 处的吸收强度代表 B 酸,1490 cm<sup>-1</sup> 处的吸收强度代表 B、L 酸位总和。200℃ 脱附测得的酸量定为总酸量,400℃ 脱附测得的酸量定为强酸量<sup>[9]</sup>。

ZA 分子筛和白土的酸性质比较如表 3 所示。从表 3 可以看出,ZA 分子筛的酸量远大于白土的酸量,ZA 分子筛的总酸量为白土的 4.3 倍。较为重要的是,白土吸附吡啶经 400℃ 抽真空处理后,吸附量下降较大,B 酸位已经基本没有吸附峰,这说明白土上的 B 酸酸性较弱;L 酸量下降也较大,但仍保留了约 40%。这一方面说明活性白土的 L 酸酸性较弱,另一方面说明白土晶体结构不够稳定,高温再生活性难以恢复<sup>[10]</sup>。

表 3 ZA 分子筛和白土的酸性质比较

温度/℃	酸量/(mmol·g <sup>-1</sup> )		
	B 酸	L 酸	B + L
白土			
200	0.72	1.69	1.03
400	0.01	0.70	0.09
ZA 分子筛			
200	5.83	4.47	4.99
400	4.49	4.02	4.61

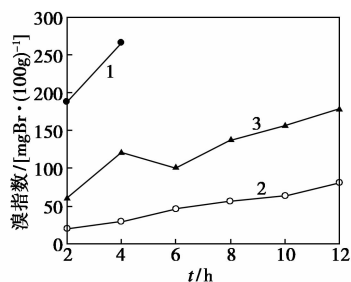
对于 ZA 分子筛,200℃ 和 400℃ 抽真空处理,吡啶吸附量变化不大,B 酸中心吡啶脱附量略大,但仍然分别保留了 77% 和 95.8%,L 酸中心基本不变。这说明 ZA 分子筛上的 B、L 酸均较强,在较高的温度下仍然保持对吡啶的强吸附。

### 2.2 ZA 分子筛晶粒度对催化性能的影响

在受扩散约束的情况下,扩散效应对每一物种的反应速率产生的影响,将由有效因子  $\eta$  及其与特性参数  $\Phi^2 = k(r^2/D)$  的关系来确定。其中: $r$  是沸石分子筛晶体的颗粒半径, $D$  是扩散系数, $k$  是内禀

速率常数。要减小扩散阻力,减小分子筛的粒度是最好的途径。从脱烯烃反应机理出发<sup>[8]</sup>,所生成的大分子烷基苯的扩散是影响分子筛催化剂寿命的关键。

不同晶粒度 ZA 分子筛脱烯烃性能的比较如图 1 所示,由图 1 可以看出,分子筛晶粒的大小对分子筛内进行的催化转化影响很大。要降低扩散限制,提高内部活性中心的利用率,减小分子筛的粒度是最好的途径。这也是小晶粒分子筛的优越性所在。



1—颗粒活性白土;2—NZA 小晶粒分子筛(300 nm);  
3—MZA 常规微米分子筛(800 nm)  
反应条件:反应温度为 170℃,反应压力为 1.5 MPa,  
重时空速为 25 h<sup>-1</sup>

图 1 不同晶粒度分子筛的脱烯烃性能

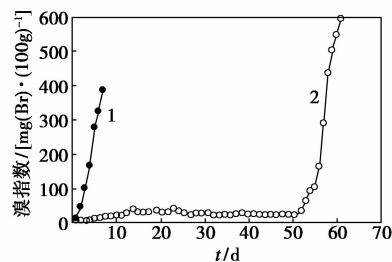
### 2.3 催化剂稳定性评价

在反应温度为 170℃,反应压力为 1.5 MPa,重时空速为 1.0 h<sup>-1</sup>的工业反应条件下,采用以 NZA 小晶粒分子筛为活性组分的 TCDTO-1 催化剂在中试装置上进行了催化剂稳定性考察,结果如图 2 所示。活性白土运行 3 d 后溴指数超过 100 mg(Br)/100 g,而运行 6 d 后超过 300 mg(Br)/100 g,达到一般实验室评价的失活标准<sup>[11]</sup>,实际寿命约为 5.5 d。因不同装置原料性质不同,也可以以烯烃脱除率

75% 作为催化剂失活标准。而 TCDTO-1 催化剂在 58 d 后出口溴指数超过 300 mg(Br)/100 g,单程寿命达到白土的 10 倍以上。

实验结果表明,TCDTO-1 催化剂展示出较强的深度脱除烯烃的能力,在开始运行的 51 d 内,催化剂出口溴指数一直保持在 20 mg(Br)/100 g 以下,脱烯烃效率远高于白土,可以有效地保护后端歧化催化剂。值得注意的是,当催化剂出口溴指数一旦超标,催化剂很快穿透,这是工业应用时需要关注的问题。

工业白土更换周期一般以白土塔后二甲苯分馏塔塔顶混合二甲苯溴指数达到 20 mg(Br)/100 g 为准。重沸塔底油中的大分子烷基苯或者叠合烯烃以及残存的烯烃位于重组分中并不影响后续的吸附分离装置<sup>[8]</sup>。因此实际使用条件下,白土塔出口溴指数可以放宽到 200 mg(Br)/100 g 以上。



1—颗粒活性白土;2—工业生产催化剂  
反应条件:反应温度为 170℃,反应压力为 1.5 MPa,  
重时空速为 1 h<sup>-1</sup>

图 2 TCDTO-1 催化剂的脱烯烃性能

### 2.4 催化剂精制过程对产品分布的影响

考察了 TCDTO-1 催化反应后产物的分布变化,与白土工艺进行对比(数据取自白土 3 d,催化剂 30 d)。精制后产品分布如表 4 所示。

表 4 TCDTO-1 催化剂与白土精制后主要产品分布比较

	原料	分子筛	前后增益	白土	前后增益	分子筛与白土对比
苯	0.488	0.272	-0.216	0.273	-0.215	0.001
甲苯	2.325	1.483	-0.842	1.492	-0.833	0.009
乙苯	6.86	6.586	-0.274	6.629	-0.231	0.043
间二甲苯	22.199	22.41	0.211	22.456	0.257	0.046
对二甲苯	8.062	8.017	-0.045	8.069	0.007	0.052
邻二甲苯	12.581	12.596	0.015	12.678	0.097	0.082
异丙基苯	0.717	0.712	-0.005	0.717	0	0.005
正丙基苯	1.819	1.819	0	1.831	0.012	0.012
间甲乙苯	6.775	6.816	0.041	6.86	0.085	0.044
对甲乙苯	3.188	3.081	-0.107	3.101	-0.087	0.02

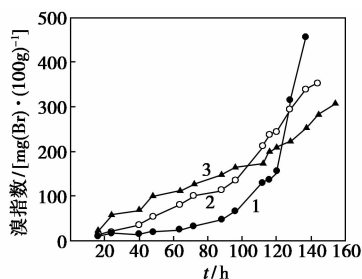
续表

	原料	分子筛	前后增益	白土	前后增益	分子筛与白土对比
1,3,5-三甲基苯	3.306	3.535	0.229	3.558	0.252	0.023
邻甲乙苯	2.733	2.692	-0.041	2.709	-0.024	0.017
1,2,4-三甲基苯	14.284	14.836	0.552	14.833	0.549	-0.003
1,2,3-三甲基苯	3.788	3.838	0.05	3.863	0.075	0.025
茚满	1.033	0.99	-0.043	0.997	-0.036	0.007
1-甲基,3-丙基苯	0.601	0.616	0.015	0.62	0.019	0.004
1-乙基,2,3-二甲苯	0.859	0.932	0.073	0.938	0.079	0.006
2-乙基,1,4-二甲苯	0.68	0.706	0.026	0.71	0.03	0.004
碳十芳烃(1)	0.604	0.622	0.018	0.626	0.022	0.004
5-甲基茚满	1.124	1.274	0.15	1.282	0.158	0.008
1,2,4,5-四甲基苯	0.952	1.026	0.074	1.033	0.081	0.007
1,2,3,5-四甲基苯	1.434	1.493	0.059	1.502	0.068	0.009
1,2,3,4-四甲基苯	0.577	0.522	-0.055	0.526	-0.051	0.004
萘	0.432	0.41	-0.022	0.412	-0.02	0.002
合计	97.421	97.284	-0.137	97.715	0.294	0.431

从表 4 中处理前后产品分布可以看出,无论是白土精制还是分子筛催化剂精制对重整油中的  $C_8^+$  芳烃分布都没有明显影响。只是其中的苯和甲苯损失了 1.3%。一是由于重整油中的  $C_8$  以下芳烃均为分馏不净夹带进来的低沸点芳烃,在精制过程中因其沸点相差较大从背压阀逸出损失或者在采样时因载气夹带逸出;另外从烷基化的难易程度上讲,小分子的芳烃由于其空间位阻较小,易与率先形成的烯烃正碳离子发生烷基化反应。

## 2.5 催化剂再生性能考察

TCDTO-1 催化剂的单程寿命虽然达到颗粒活性白土的 10 倍以上,但是由于分子筛价格远高于白土,如果催化剂不能再生,经济上并无优势。将稳定性试验失活的催化剂烧焦后进行再生评价,结果如图 3 所示。

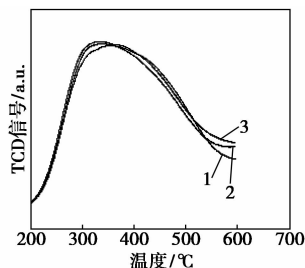


1—新鲜催化剂;2—再生 1 次后;3—再生 2 次后  
反应条件:反应温度为 170℃,反应压力为 1.5 MPa,  
重时空速为 10 h<sup>-1</sup>

图 3 TCDTO-1 催化剂的再生性能

从再生效果来看,再生后的催化剂脱烯烃能力弱于新鲜催化剂,但是其运行寿命却长于新鲜催化剂。

对上述 3 种催化剂进行  $NH_3$ -TPD 和孔结构性性质表征,结果如图 4、表 5 所示。



1—新鲜催化剂;2—再生 1 次后;3—再生 2 次后

图 4 再生前后催化剂的  $NH_3$ -TPD 曲线

表 5 再生前后催化剂的孔结构性性质比较

项目	新鲜 催化剂	催化剂 1 次再生	催化剂 2 次再生
BET 比表面积/( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	618.5	597.7	595.2
微孔表面积/( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	421.1	403.1	388.6
外表面积/( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	197.4	194.6	206.6
平均孔径/nm	2.82	2.85	2.93

从图 4 和表 5 可以看出,再生后催化剂的酸强度略有增加,总酸量基本不变,微孔比表面积下降,孔径变大。这说明再生后催化剂酸性质基本不发生  
(下转第 104 页)

剂时加入甲苯,使用 DQ 催化剂时计入己烷),使反应物体积为 20 mL,加入设定量的 MAO 甲苯溶液(对于茂金属催化剂)或设定量的 TEA(对于 DQ 催化剂),加入设定量的茂金属催化剂甲苯溶液或设定量的 DQ 催化剂粉末,开始计时。设定聚合时间后,停止搅拌,将反应液小心倒入烧杯,加入酸化乙醇,搅拌 6 h 以上,过滤得到聚合物,滤饼在 60℃ 下真空干燥 24 h,称重得到聚合物,计算转化率。

### 1.3 聚合物熔点测定

使用 DSC 进行聚合物熔点测定。从室温以 10℃/min 的加热速度升至 300℃ 或 350℃(视样品而定),保温 1 min,降至室温,再以 10℃/min 的加热速度升至 300℃ 或 350℃,记录第 2 轮升温曲线,得到熔点。

## 2 结果与讨论

利用茂金属催化剂和负载型 Ziegler-Natta 催化剂 DQ 催化烯丙基环己烷、4-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-丁烯,聚合的结果见表 1。

表 1 烯丙基环己烷、4-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-丁烯的聚合

编号	催化剂	单体	$n(\text{MAO})/\text{mmol}$	温度/ ℃	时间/ h	聚合物 质量/g	转化 率/%	熔点/ ℃
1	1,10 $\mu\text{mol}$	ACH	10	25	1	0.83	34	227
2	1,10 $\mu\text{mol}$	ACH	10	50	1	1.49	61	218

(上接第 102 页)

变化,部分分子筛骨架坍塌生成一些介孔,微孔提供脱除烯烃的活性中心,微孔减少,脱烯烃能力下降;孔径变大,产物扩散能力增强,催化剂单程寿命增加。

## 3 结论

(1)由小晶粒分子筛制备的脱烯烃 TCDTO-1 催化剂具有良好的扩散性能、脱烯烃活性和稳定性,在原料溴指数、温度、压力、空速等反应条件一致的前提下,其单程寿命为白土的 10 倍以上。

(2)TCDTO-1 催化剂精制后产物分布与颗粒活性白土相比无明显变化。

(3)TCDTO-1 催化剂再生 2 次后脱烯烃活性略有下降,但是单程寿命有所提高。

### 参考文献

[1] 张科峰,王宏革.芳烃联合装置白土的使用和再生[J].化工科技,2001,9(3):33-36.

3	1,10 $\mu\text{mol}$	ACH	10	80	1	2.01	83	无熔点
4	1,50 $\mu\text{mol}$	ACH	20	25	6	2.42	100	222
5	1,50 $\mu\text{mol}$	ACH	20	50	2	2.42	100	未测定
6	1,20 $\mu\text{mol}$	4M1P	20	50	1.5	1.68	84	209
7	1,10 $\mu\text{mol}$	4M1P	10	50	3	1.08	54	211
8	1,20 $\mu\text{mol}$	4M1P	10	25	20	1.56	80	222
9	1,50 $\mu\text{mol}$	3M1B	20	25	24	1.51	80	227
10	1,50 $\mu\text{mol}$	3M1P	20	50	2	1.32	66	无熔点
11	1,50 $\mu\text{mol}$	3M1P	20	25	2	1.02	51	无熔点
12	2,73 mg	3M1P	—	25	24	0.54	27	无熔点
13	2,61 mg	ACH	—	25	4	1.78	73	238
14	2,45 mg	ACH	—	50	2	0.95	39	未测定
15	2,17 mg	4M1P	—	25	24	1.80	90	未测定
16	2,38 mg	3M1B	—	25	24	0.71	38	303

注:单体用量 3 mL,聚合 12~16 使用 DQ 催化剂,加入三乙基铝 2 mmol。

对样品 4 和样品 7 进行了热失重分析,如图 1 所示。样品 4 从 400℃ 开始加速失重,样品 7 从 380℃ 开始加速失重,说明样品的分解温度在 380~400℃。

使用茂金属催化剂可得到熔点 >200℃ 的聚合物,对于单体 ACH 和 4M1P,聚合温度从 25℃ 升至 50℃ 时,聚合物熔点有 10~20℃ 的下降;而当 ACH 的聚合温度升至 80℃ 时,得到的聚合物无法检测到

- [2] Michael B (Villa Park, IL), Kelly; Aaron P (Schaumburg, IL), Park; John Y G (Naperville, IL). Integrated aromatization/trace-olefin-reduction scheme: US, 5658453 [P]. 1997-08-19.
- [3] 曹祥.重整生成油选择加氢脱烯烃[J].炼油技术与工程,2010,40(1):18-21.
- [4] 韩雪松.我国活性白土的生产状况[J].上海化工,2010,35(6):12-14.
- [5] Nikolaev S A, Tyurina L A. Olefin removal route replaces conventional clay systems[J]. Chemical Engineering Progress, 2007, 103(5):2.
- [6] 霍道勤. DOT-100 重整油脱烯烃催化剂的工业化应用[J].石油化工技术与经济,2013,29(1):42-44.
- [7] 中国科学院大连化学物理研究所分子筛组.沸石分子筛[M].北京:科学出版社,1978:32-38.
- [8] 王一男.分子筛催化芳烃烷基化脱烯烃的研究[J].精细石油化工,2007,24(1):1-4.
- [9] 刘希尧.工业催化剂分析测试表征[M].北京:烃加工出版社,1990:354.
- [10] 孙绪江,陈吉祥,张立群,等.芳烃精制颗粒白土失活分析及再生初探[J].化学工业与工程,2006,23(1):49-58.
- [11] 王铭,彭壮青.精制芳烃用颗粒白土工业评价[J].精细化工中间体,2004,34(4):66-72. ■