

Y 分子筛的改性及在加氢脱氮 反应中的催化性能

刘百军¹, 李 敏¹, 冯乐刚²

(1. 石油大学(北京)中国石油天然气集团公司催化重点实验室, 北京 102249;
2. 中国石油兰州石化思达公司精化工厂, 甘肃 兰州 730060)

摘要:采用水热法与草酸脱铝相结合法对 Y 分子筛进行改性, 用孔体积饱和和浸渍法制备了 Ni-W/ γ -Al₂O₃-USY 加氢精制催化剂, 考察了改性 Y 分子筛对催化剂的酸性及催化剂的 HDN 活性的影响, 并对制备的催化剂进行了酸性表征。随着草酸加入量的增多, 催化剂的总酸量减少; 随着处理温度的增高, 弱酸和强酸量分别有不同程度的增多。催化剂中适量的 USY 可以明显提高催化剂的总酸量, 并提供对喹啉 HDN 的适中酸强度, 明显提高催化剂的 HDN 活性。

关键词:草酸; Y 分子筛; 改性; 加氢催化剂; 加氢脱氮

中图分类号: TQ42616; TE62414

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)10-0043-03

Modification of Y zeolite and its catalytic performance for hydrodenitrogenation

LIU Bai-jun¹, LI Min¹, FENG Le-gang²

(1. Key Laboratory of Catalysis, China National Petroleum Corporation, University of Petroleum, Beijing 102249, China;
2. Sida Co., Lanzhou Petrochemical Company, PetroChina, Lanzhou 730060, China)

Abstract: Y zeolite was modified by a technique combining hydrothermal treatment and dealuminization by oxalic acid. The Ni-W/ γ -Al₂O₃-USY catalysts for hydrotreatment were prepared with hole volume saturation impregnation. The effect of modified Y zeolite on the acidity and HDN activity of Ni-W/ γ -Al₂O₃-USY catalysts has been studied, and the acidity of the catalysts was characterized. The total acid content of the catalysts decreased with the increasing amount of oxalic acid. And both weak acids content and strong acids content increased with the higher treatment temperature. A proper content of USY in that catalyst can increase the total acidity, and provide HDN of quinoline with proper acid strength, increase HDN activity of catalyst.

Key words: oxalic acid; Y-type zeolites; modification; hydrogenation catalyst; HDN

随着全球性原油变重、变劣和清洁燃料标准的实施, 催化加氢技术要求催化剂具有深度脱氮、脱硫及芳烃饱和性能^[1-3]。催化加氢处理催化剂大都是负载型的, 是由载体浸渍上活性金属组分而制成。而且研究发现脱硫与苯环上的加氢没有关系, 但脱氮过程中需要经过一系列复杂的化学反应, 在芳环饱和后才能发生 C-N 键的断裂^[4]。Y 分子筛改性方法有多种多样, 水热处理是工业上最常用的改性方法^[5], 除此之外还有酸脱铝法^[6]、补硅法^[7]、表面改性^[8]等。改性的目的是调节 Y 分子筛的二次孔结构、硅铝比和酸性。由于加氢脱氮催化剂需要具备加氢功能和裂化功能, 加氢功能由 W(Mo)-Ni(Co) 等活性金属提供, 裂化功能由载体提供。活性金属的加氢功能在某种程度上与载体的性能密切相关。因此欲进一步改善催化剂的性能, 开发新型载体是

关键。以往的研究对象往往局限于以 Al₂O₃ 为载体的催化剂, 而很少涉及以分子筛为载体组分的催化剂。为了改善加氢处理催化剂的裂解能力, 适应各种原料油的要求, 应用改性 Y 型分子筛作为加氢处理催化剂的酸性组分部分, 必将产生新的修改, 将水热与酸脱铝相结合对 Y 分子筛进行改性的研究从未见报道, 笔者研究了在水热改性基础上进行草酸脱铝而得到的 Y 分子筛上喹啉加氢脱氮反应性能。

1 实验部分

1.1 分子筛改性

用水热和草酸改性结合的方法对 NaY 分子筛(温州催化剂厂)改性, NaY 经硫酸铵离子交换 4 次和高温焙烧 2 次后, 在不同的温度下, 加入草酸和草酸铵混合物水溶液, 加完后继续搅拌一定的时间, 过

收稿日期: 2006-07-05

基金项目: 国家“973”重大基础研究项目(2004CB217805)和国家自然科学基金资助项目(20576077)

作者简介: 刘百军(1965-), 男, 博士, 副研究员, 主要从事炼油过程加氢精制催化剂的研究工作, 010-89733751, bjliu@cup.edu.cn。

滤、洗涤,在 120℃ 下干燥 4 h,500℃ 下焙烧 3 h,得到水热-草酸联合改性的 USY 分子筛。

1.2 载体制备

将 USY 与拟薄水铝石粉、田菁粉、去离子水、稀硝酸按一定的比例混合,搅拌均匀,挤条,在 120℃ 干燥 5~8 h,500℃ 焙烧 5~6 h 后,研磨至 40~60 目的颗粒,得到催化剂的载体。

1.3 催化剂制备

采用等体积饱和浸渍法制备加氢精制催化剂,配制一定浓度的硝酸镍和偏钨酸铵共浸渍溶液,浸渍载体 1~2 h,在浸渍过程中搅拌几次,浸渍后于 120℃ 烘箱中干燥 6~8 h,然后在 500℃ 的马弗炉中焙烧 3~4 h,筛分至 40~60 目的颗粒,得到加氢精制催化剂。催化剂中活性金属氧化物的质量分数:WO₃ 24.0%,NiO 6.0%。催化剂的 NH₃-TPD(程序升温脱附)采用实验室自制装置测定。

1.4 催化剂的预硫化

催化剂在反应活性评价和表征前经过湿法预硫化处理,硫化剂为质量分数 3.0% 的二硫化碳与 97.0% 的环己烷,压力 4.0 MPa,质量空速 2.0 h⁻¹,氢油比 360:1。

1.5 催化剂的活性评价

催化剂的活性评价在中压固定床微反装置上进行,催化剂装量为 1.0 g,反应原料采用模型化合物,进行喹啉的加氢脱氮(HDN)反应,组成(质量分数)为:喹啉 1.8438%、二苯并噻吩 1.7242%、苯酚 0.294%、1,2,3,4-四氢萘 20.00%、正十四烷 76.138%。催化剂装入不锈钢管反应器中,经预硫化后,通入氢气,用微量泵打入模型化合物分段收集

产物。反应压力 6 MPa,质量空速 2.0 h⁻¹,氢油比 600:1。反应产物用 3420 气相色谱仪(北京分析仪器厂)进行分析,OV-101 毛细管柱,50 m, FID 检测器。

2 结果与讨论

2.1 草酸加入量对 Y 分子筛 HDN 性能的影响

催化剂的脱氮活性与其酸度存在一定的关系,酸度一定时,酸强度适中,脱氮活性则较高。由表 1 可知,随草酸加入量的增大,喹啉转化率呈峰形变化,即先增大后减小。其原因可能是草酸的加入量多时,Y 分子筛的结构被部分破坏,使所制备相应催化剂总酸量较少,导致催化剂 HDN 活性有所降低,尽管如此,喹啉的转化率也达到了 93.1%。说明加入草酸改性的 Y 分子筛为载体的催化剂具有较好的 HDN 活性。

表 1 草酸加入量对喹啉转化率的影响

草酸加入量/g·g ⁻¹	0	0.04	0.12	0.20	0.28	0.36
喹啉转化率/%	89.0	94.5	95.1	98.8	99.9	93.1

2.2 草酸处理温度对 Y 分子筛反应性能的影响

在其他条件不变,反应温度为 280℃ 和 300℃ 条件下,草酸处理温度对催化剂加氢精制性能的结果如表 2 所示。

表 2 草酸不同处理温度时喹啉的转化率 %

草酸处理温度/℃	20	40	60	80	100
280℃ 反应	91.5	97.5	97.7	97.9	97.8
300℃ 反应	86.9	96.2	95.7	95.5	95.2

(上接第 42 页)

参考文献

- [1] Hefner III R A. Toward sustainable economic growth: The age of energy gases[J]. Int J Hydro Ener, 1995, 20(12): 945-948.
- [2] 吴川, 张华民, 衣宝廉. 化学制氢技术研究进展[J]. 化学进展, 2005, 17(3): 423-429.
- [3] Brown H C, Brown C A. New, highly active metal catalysts for the hydrolysis of borohydride[J]. J Am Chem Soc, 1962, 84: 1493-1494.
- [4] Wu C, Zhang H M, Yi B L. Hydrogen generation from catalytic hydrolysis of sodium borohydride for proton exchange membrane fuel cells[J]. Catal Today, 2004(93/94/95): 477-483.
- [5] Bai Y, Wu C, Wu F, et al. Carbon-supported platinum catalysts for on-site hydrogen generation from NaBH₄ solution [J]. Materials Letters, 2006, 60(17/18): 2236-2239.
- [6] Kojima Y, Suzuki K, Fukumoto K, et al. Hydrogen generation using sodium borohydride solution and metal catalyst coated on metal oxide [J]. Int J Hydro Ener, 2002, 27: 1029-1034.
- [7] Amendola S C, Sharp-Goldman S L, Janjua M S, et al. An ultrasafe hydrogen generator: aqueous, alkaline borohydride solutions and Ru catalyst[J]. J Power Sources, 2000, 85: 186-189.
- [8] Kim J H, Lee H, Han S C, et al. Production of hydrogen from sodium borohydride in alkaline solution: development of catalyst with high performance[J]. Int J Hydro Ener, 2004, 29: 263-267.
- [9] 白莹, 吴锋, 吴川, 等. Co-B 合金在 NaBH₄ 现场催化制氢中的应用研究[J]. 现代化工, 2006, 26(4): 28-31.
- [10] Schlesinger H I. Preparation of alkali metal compounds: US, 2461661 [P]. 1949-01-09. ■

随着草酸处理温度的升高,催化剂的喹啉 HDN 活性增大,当处理温度大于 40℃ 时,喹啉转化率变化很小。在相同的催化剂和反应条件下,喹啉 HDN 活性在 280℃ 至少要比在 300℃ 下高出 1.3~5.6 百分点,这是由于在此反应条件下,300℃ 超过了喹啉 HDN 的极限反应温度^[9]。

2.3 Y/Al₂O₃ 比对 HDN 的影响

在处理温度为 100℃ 条件下,按草酸与 Y 分子筛(经硫酸铵离子交换 4 次和高温焙烧 2 次)质量比为 0.28 的草酸溶液后,处理 1 h。所得草酸改性 Y 分子筛以不同的比例与拟薄水铝石粉机械混合制备混合载体,并浸渍相同量的金属活性组分,考察载体中 Y 分子筛含量对 HDN 的影响,结果如图 1 所示。随着载体中草酸改性分子筛含量的增加,催化剂的 HDN 活性是先增加而后降低,分子筛含量为 15% 时,催化剂的喹啉 HDN 活性最高。由于与氧化铝相比,分子筛酸度高,比表面积大、金属分散度高,这是对加氢活性有利的一面;但是分子筛加入到载体中不利于发挥 Ni 的助剂作用,这又是对加氢活性不利的一面,2 种因素作用相反,综合起来呈现图 1 所示的结果,这与孙万付等^[9]的研究结果一致。

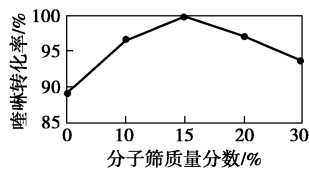
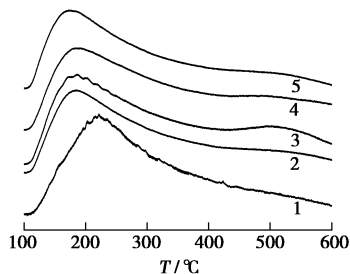


图 1 分子筛含量对喹啉转化率的影响

2.4 催化剂的 NH₃-TPD 分析

图 2 为草酸改性 Y 分子筛制备的相应催化剂的 NH₃-TPD 谱图。



草酸加入量/g·g⁻¹: 1—0.04; 2—0.12; 3—0.20; 4—0.28; 5—0.36

图 2 不同草酸加入量改性的 Y 分子筛制备成催化剂的 NH₃-TPD 图

可看出当草酸的加入量较小时,催化剂的酸性

较强,随着草酸加入量的增加,NH₃-TPD 的脱附峰逐渐向低温移动,表明催化剂的酸强度逐渐减小。草酸加入量为 0.28 g/g 时的催化剂的酸性处于中间,而该催化剂具有最佳的喹啉 HDN 活性,这是因为碱性的喹啉会使酸性的催化剂快速中毒,当催化剂的酸性弱时,不足以使喹啉的环断开而发生裂解,催化剂的活性也表现得低,所以适中的酸性才能够既不会使催化剂快速中毒,也不会使反应活性下降,从反应结果看,草酸加入量为 0.28 g/g 时催化剂酸性最合适。

3 结语

用草酸脱铝对 Y 分子筛制备的 HDN 催化剂的活性有一定的影响,草酸的最佳加入量为 0.20~0.30 g/g。草酸处理时的温度对改性后 Y 分子筛的催化性能影响不是很大,但处理温度超过 40℃ 时,对 HDN 几乎没有什么影响。Y 分子筛在载体中的最佳质量分数为 15%,低于或高于此含量制备的催化剂的 HDN 活性均降低。Y 分子筛质量分数为 15% 的催化剂上喹啉的转化率接近 100%。NH₃-TPD 测试表明,随着草酸加入量增加,分子筛总酸量减少,弱酸量相对增加。

参考文献

- [1] Song C, Ma X. New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization[J]. Applied Catalysis B: Environ, 2003, 41: 207-238.
- [2] Landau M V. Deep hydrotreating of middle distillates from crude and shales oils[J]. Catalysis Today, 1997, 36: 393-429.
- [3] 孙仲超,王瑶,王安杰,等. 氯化钨深度加氢脱硫催化剂研究进展[J]. 现代化工, 2003, 23(5): 17-20.
- [4] 聂红,高晓冬,刘学芬,等. 新一代馏分油加氢精制催化剂 RN-10 的研制与开发[J]. 石油炼制与化工, 1998, 29(9): 8-11.
- [5] 董松涛,李宣文,李大东. 水热处理 USY 二次孔形成规律研究[J]. 物理化学学报, 2002, 18(3): 201-206.
- [6] 刘欣梅,阎子峰,钱岭,等. 非缓冲体系中草酸对超稳 Y 型分子筛的化学改性-催化剂的制备与表征[J]. 石油大学学报: 自然科学版, 1998, 22(6): 92-94.
- [7] Kim J H, Ikoma Y, Niwa M. Control of the pore-opening size of HY zeolite by CVD of silicon alkoxide [J]. Microporous Mesoporous Materials, 1999, 32: 37-44.
- [8] Liu C, Gao X, Zhang Z, et al. Surface modification of zeolite Y and mechanism for reducing naphtha olefin formation in catalytic cracking reaction[J]. Applied Catalysis A: Gen, 2004, 264: 225-228.
- [9] 孙万付,罗锡辉,马波,等. W-Ni/Al₂O₃-USY 催化剂中 USY 的作用[J]. 催化学报, 1998, 19(5): 415-418. ■