

正交实验设计法研究 ZSM-5 催化剂的积炭量

丁 洪 生^①

(辽宁石油化工大学分析中心 辽宁省抚顺市 113001)

摘 要 用 NaOH 溶液吸收法研究了 Zn/ZSM-5 芳构化催化剂的积炭量, 用色谱纯二氧化碳考察了此方法的准确度。用热失重法确定了烧炭的最佳温度为 570℃, 根据实验确定了烧炭时间为 7h, 空气流量为 120 mL/min。采用正交实验设计法对影响芳构化催化剂积炭量的温度、空速、高径比进行了研究。通过实验结果可知, 积炭量最少的最佳工艺条件是温度为 560℃, 空速为 1.5 h⁻¹, 高径比为 6:1。

关键词 积炭, 芳构化, 分子筛催化剂。

中图分类号: TQ 038; O 655.2

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2006)03-0479-04

1 前言

随着石油资源的减少, 低碳烃资源的利用已成为人们关注的问题^[1,2]。低碳烃主要来源于石油天然气, 液化石油气, 油田轻烃和炼厂气等。目前芳烃 BTX (苯、甲苯、二甲苯) 作为重要的基本有机原料及无铅汽油调合组分, 其需求量与日俱增。为增加生产 BTX, 国外先后开发了液化气芳构化的 Cyclar 工艺^[3]和轻质烃芳构化的 M 2-Reforming^[4]等。国内一些单位在低碳烃芳构化以及劣质汽油改性芳构化工艺方面也做了大量的工作^[5-11]。

芳构化催化剂主要为金属改性的 ZSM-5 分子筛, 催化剂的单程寿命直接影响芳构化技术的经济效益。催化剂积炭失活是影响此催化剂寿命的主要原因, 蒋毅等对芳构化催化剂积炭因素进行了研究^[12,13]。积炭量分析方法有差热热重法、LECO 分析仪测试法、元素分析法、色谱-质谱联用法、库仑法^[14]。本文采用串联氢氧化钠吸收法, 在不同芳构化工艺条件下, 通过正交实验设计法对积炭量的影响进行了研究。此法不使用仪器, 简单, 易操作。

2 实验部分

2.1 实验装置

实验在内径为 13mm 的不锈钢固定床反应器中进行, 反应 25h 后进行烧炭研究。再生的气体直接与三个串联的装有一定浓度氢氧化钠的吸收瓶相连接。其吸收流程图见图 1。

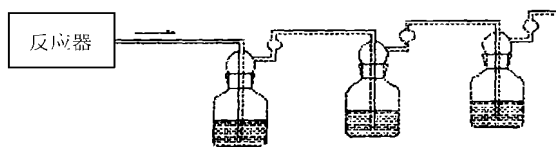


图 1 实验工艺流程简图

2.2 仪器和药品

配有 AWH 电子秤(上海精密仪器仪表有限

① 联系人, 电话: (0413) 6860975(办); 手机: (0) 13898324163; E-mail: ding63@126.com

作者简介: 丁洪生(1963—), 男, 辽宁省凌源市人, 硕士, 副教授, 主要从事催化研究。

收稿日期: 2005-12-22; 接受日期: 2005-12-28

公司)和 007-18/EM 质量流量计(北京七星华创电子股份有限公司)的反应装置一套。TG328B 光电天平(上海精密仪器仪表有限公司),SDT2960 热重分析仪(美国 TA 公司)。碱式滴定管(50mL),酸式滴定管(50mL),移液管(10mL,15mL,20mL),锥形瓶(250mL),容量瓶(100mL、250mL、500mL、1000mL),吸收瓶(500mL)。

浓盐酸(分析纯),氢氧化钠(分析纯),邻苯二甲酸氢钾(分析纯),酚酞指示剂(0.2%),甲基橙指示剂(0.2%),高纯 CO_2 气体(99.99%)。实验所用原料取自抚顺石油二厂的石油液化气,其组成: $w(\text{异丁烷}) = 5.057\%$, $w(1\text{-丁烯}) = 41.76\%$, $w(\text{异丁烯}) = 47.992\%$, $w(\text{顺丁烯}) = 3.992\%$, $w(\text{C}_5 \text{以上}) = 1.199\%$ 。实验用水为去离子水。

2.3 标准溶液的配制和标定

配制和标定标准盐酸溶液的浓度为 1.080mol/L , 配制和标定标准 NaOH 溶液浓度为 1.2435mol/L 。

2.4 实验原理

采用双指示剂法,当溶液吸收 CO_2 变成 NaOH 和 Na_2CO_3 的混合液后,第一步以酚酞为指示剂,用标准 HCl 溶液滴定红色刚好消失,这时 NaOH 全部被中和,而 Na_2CO_3 仅被中和到 NaHCO_3 。此时滴定消耗 HCl 的体积 V_1 。溶液中加入甲基橙,继续用 HCl 滴定至橙红色,这时滴定消耗 HCl 的体积 V_2 。

第一等当点,反应如下: $\text{NaOH} + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{NaHCO}_3$

第二等当点,反应如下: $\text{NaHCO}_3 + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$

积炭的量 $m_c = 12 \cdot V_2 \cdot C_{\text{HCl}} \cdot 10^{-3} \cdot V_{\text{吸}} / 25(\text{g})$ 。实验过程中,用 3 个吸收瓶吸收 CO_2 ,后将 3 个瓶混合均匀,从中分别取 25mL 3 份用标准 HCl 滴定,则计算出积炭的量。

3 实验结果与讨论

3.1 吸收 CO_2 准确度考察

采用 D07-18/ZM 质量流量计,准确计量通入吸收瓶 CO_2 的体积,根据以上方法计算实际的量。测得回收率在 98.0%—102.7% 范围之间。结果表明,此法可用于分析 CO_2 ,见表 1。

表 1 NaOH 吸收 CO_2 准确度考察

CO_2 体积 (mL)	CO_2 (mol)	体积 V_{HCl} (mL)	M_c 理论值 (g)	M_c 实际值 (g) ^①	回收率 (%)
1000	0.0446	5.30	0.5352	0.5495	102.7
1500	0.0670	7.60	0.8040	0.7880	98.0
2000	0.0892	10.60	1.070	1.078	100.8
3000	0.134	15.60	1.608	1.617	99.4
4000	0.179	20.80	2.148	2.157	100.4

① 3 次平均值。

3.2 再生条件的确定

用光电天平称取 10.5930mg 积炭催化剂,放在铝箔上进行热失重分析,采用升温速度为 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 。通过积炭催化剂热失重曲线图 2 看出,温度从室温升到 200°C 时,催化剂失重 4% 左右, 300°C 后随着温度的增加失重显著增加,当温度增加 $480\text{—}520^\circ\text{C}$ 时,失重并不明显,当温度从 $530\text{—}570^\circ\text{C}$ 时失重明显增加,这段温度烧掉的是催化剂微孔中的积炭,实验也证明再生温度 520°C 时,催化剂的活性不能完全恢复,当 $580\text{—}700^\circ\text{C}$ 时,几乎没有失重变化,说明积炭被充分烧掉。根据热失重分析的结果,采用再生温度为 570°C 时可以把积炭完全烧掉。

控制再生空气流量以防止催化剂的骨架遭到破坏, O_2 的分压是烧炭过程中一个重要因素, CO 和 CO_2 均为积炭一次氧化产物,本实验通过测量 CO_2 的量来计算积炭量。因此应保证一次氧化产物尽量为 CO_2 。这就要求 O_2 过量,同时又要保证不飞温。经过反复实验,采用空气的流量为

120mL /m in 较合适。图 3 为O₂ 的流量为 120mL /m in, 烧炭的温度为 570℃时, 不同烧炭时间对积炭量的关系图。从图 3 中看出, 从 4 到 6h, 积炭量逐渐增加, 当 7h 后不再增加, 而趋于恒定。所以选择 7h 为催化剂的再生时间。

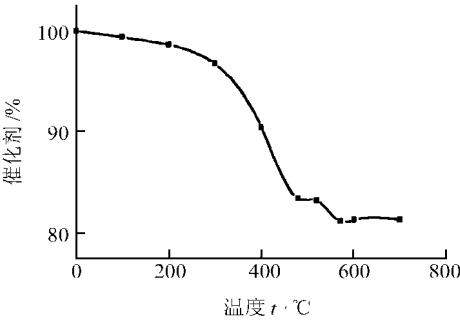


图 2 积炭催化剂热失重图

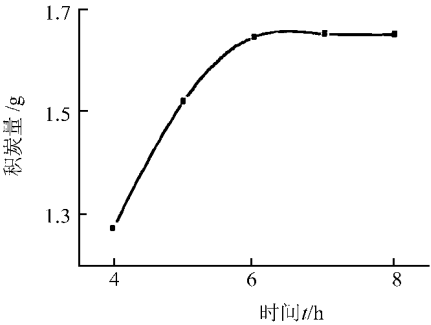


图 3 烧炭时间与积炭量的关系

3.3 用正交实验研究积炭量的影响

ZnN iZSM-5 催化剂的最佳条件是反应温度为 560℃, 空速为 1.5h⁻¹, 高径比为 6。在此条件的基础上, 反应 25h, 用正交实验设计方法 [L₉(3⁴)] 来优化温度、空速、高径比对积炭量的影响。因素位级表见表 2。实验结果见表 3。

表 2 因素位级表

位级	因素		
	A	B	C
	温度(°C)	空速(h ⁻¹)	高径比(D. H ⁻¹)
1	550	1.0	6.0
2	560	1.5	6.1
3	565	2.0	6.2

通过 9 个实验比较 5 号实验积炭量最少, 其因素位级组合为 A₂B₂C₃。通过极差比较可知 R_B > R_A > R_C, 影响积炭量的条件依次为空速、温度、高径比。通过 K 值的比较, 得到的最佳因素位级组合为 A₂B₂C₂。结果基本相近。根据因素位级组合为 A₂B₂C₂ 的条件再进行实验, 在温度为 560℃, 空速为 1.5h⁻¹, 高径比为 6.1 条件下反应 25h, 得到的积炭量为 1.32g。说明在优化的工艺条件下可以使催化剂的使用寿命更长。

表 3 实验方案及结果

实验序号	因素			积炭量(g)
	A	B	C	
1	1	1	1	1.72
2	1	2	2	1.42
3	1	3	3	1.84
4	2	1	2	1.58
5	2	2	3	1.34
6	2	3	1	1.65
7	3	1	3	2.24
8	3	2	1	1.46
9	3	3	2	1.85
K ₁	4.98	5.54	4.83	T = 15.1
K ₂	4.57	4.23	4.65	
K ₃	5.55	5.34	5.42	
$\overline{K_1}$	1.66	1.85	1.61	
$\overline{K_2}$	1.52	1.41	1.55	
$\overline{K_3}$	1.85	1.78	1.81	
R	0.33	0.44	0.26	

4 结论

- (1) 催化剂再生条件是烧炭温度为 570℃, 烧炭时间为 7h, 空气流速为 120mL /m in。
- (2) 用正交实验设计法优化积炭量最小工艺条件是温度为 560℃, 空速为 1.5h⁻¹, 高径比为 6.1。

参考文献

- [1] Choudhary V R, Mantri K, Sivadinarayana C. Influence of Zeolitic Acidity on Propane Aromatization Activity and Selectivity of Ga/H-ZSM-5[J]. *Macroporous and Mesoporous Materials*, 2000, 37(1—2): 1—8
- [2] Meriaudeau P, Ha V T, Tiep L V. Methane Aromatization Over Mo/H-ZSM-5 on the Reaction Pathway[J]. *Catalysis Letters*, 2000, 64(1): 49—51
- [3] Mowry J R, Anderson R F, Johnson J A. Process Makes Aromatics for LPG[J]. *Oil & Gas J*, 1985, 83(48): 128—130
- [4] Chen N Y 著. 择形催化在工业中的应用[M]. 谢朝钢译. 北京: 中国石化出版社, 1992, 159
- [5] 潘履让, 唐祥海. 改性 HZSM-5 上正己烷、正庚烷和甲基环戊烷芳构化反应规律的研究[J]. *石油学报(石油加工)*, 1996, 12(1): 7—16
- [6] 闫平祥, 高金森, 徐春明. 催化汽油和 C₄ 烃类在 LBO-A 催化剂上芳构化反应的实验研究[J]. *工业催化*, 2005, 13(4): 13—17
- [7] 武显春, 郭大为, 董群等. 改性对油田轻烃的催化芳构化[J]. *大庆石油学院学报*, 1998, 22(3): 31—34
- [8] 潘履让, 唐祥海. 改性上正己烷、正庚烷和甲基环戊烷芳构化规律的研究[J]. *石油学报(石油化工)*, 1996, 12(4): 7—16
- [9] 尹双凤, 陈懿, 林洁等. 正己烷在 Zn/HZSM-5 上芳构化反应机理的探讨[J]. *工业催化*, 2002, 10(1): 33—37
- [10] 丁洪生, 李其明, 孙兆林等. 凝析油芳构化产品的研究[J]. *辽宁石油化工大学学报*, 2005, 25(1): 5—12
- [11] 苗兴东, 朱静, 王海彦等. 催化裂化汽油馏分芳构化降烯研究[J]. *工业催化*, 2005, 13(5): 6—9
- [12] 蒋毅, 梁娟, 赵素琴. ZnHZSM-5 芳构化催化剂积炭影响因素研究[J]. *催化学报*, 1994, 15(6): 463—467
- [13] 赵振华. 有机催化反应中沸石积炭研究的进展[J]. *石油化工*, 1989, 18(1): 56—62
- [14] 马秋宁. 库仑法测定催化剂上的积炭含量[J]. *石油炼制*, 1993, 24(4): 64—65

Study on Amount of Coke Deposit of Aromatization Catalyst by Orthogonal Experiment

DING Hong-Sheng

(Liaoning University of Petroleum & Chemical Technology, Fushun, Liaoning 113001, P. R. China)

Abstract The amount of the coke deposition on Zn/HZSM-5 zeolite catalyst was studied by NaOH solution adsorption. The accuracy of the method was investigated using purity CO₂ gas. The optimum temperature of catalyst regenerated is 570°C determined by TGA. The optimum time of catalyst regenerated is 7 hours and the optimum rate of air is 120 mL/min. The experimental conditions were studied by orthogonal experiments. The technological conditions of less amount of coke deposition are the temperature of 560°C, the air velocity of 1.5 h⁻¹ and the ratio of height to diameter of 6:1.

Key words Coke Deposit, Aromatization, Zeolite Catalyst

《光谱实验室》实际售价连续 3 年下降

由于投稿数量不断增加, 为了保证出版周期, 《光谱实验室》从 2006 年第 1 期开始, 在 2005 年的基础上, 每期正文增加页码 16 页, 而售价保持不变:

2003 年售价: 20 元/册, 页码为 160 页/册, 平均 0.125 元/页;

2004 年售价: 25 元/册, 页码为 208 页/册, 平均 0.120 元/页。

2005 年售价: 25 元/册, 页码为 224 页/册, 平均 0.112 元/页。

2006 年售价: 25 元/册, 页码为 240 页/册, 平均 0.104 元/页。

因此, 实际售价连续 3 年下降。

《光谱实验室》编辑部