

助剂钾添加方式对多乙苯脱氢催化性能的影响

宋蔚

梁珍成 秦永宁

(天津化学工业学校, 天津 300402)

(天津大学化学工程系, 天津 300072)

关键词: 脱氢催化剂, 钾霞石, 反应活性, 多乙苯

石油裂解分离乙苯后的副产品中含多乙苯达 90% 以上, 另外, 多乙苯也是苯和乙烯烷基化生产乙苯的副产品, 其产物中多乙苯占了 17%。随着石油工业的发展, 多乙苯的量在不断增加。由多乙苯脱氢制多乙烯苯是有效利用多乙苯的最佳途径。目前, 关于多乙苯脱氢方面的研究报导很少, 一些生产厂商均是采用乙苯脱氢的钾为助剂的氧化铁催化剂来实现多乙苯 (主要是二乙苯) 脱氢制多乙烯苯的。在反应过程中仍存在助剂钾易流失造成催化剂失活的缺点。本文采用固定钾添加方式制备催化剂, 并和现有工业乙苯脱氢催化剂 G84-C 作对比实验, 比较两种助剂钾添加方式不同催化剂的反应活性和抗积炭性能。

1 实验方法

(1) 催化剂制备及活性评价 共沉淀-干混法制备二元催化剂 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-KAlSiO}_4$ 是先共沉淀制 Fe_2O_3 后干混加入一定量的 KAlSiO_4 ^[6], 最后成型再在 800 °C 煅烧 3h; 三元催化剂 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-KAlSiO}_4$ 是先共沉淀制 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ 后干混加入一定量的 KAlSiO_4 , 最后成型并在 800 °C 煅烧 3h。活性评价使用多乙苯原料油, 其组成为 (质量分数): 二乙苯 88.84%, 三乙苯 3.36%, 甲乙苯 1.90%, 乙苯 3.75%, 苯 2.08%, NAO 0.07%。催化剂量 2mL (14-20 目), 液空速 2.0h^{-1} , $\text{H}_2\text{O}/\text{油}(\text{重})=2.5$ 。

(2) 钾流失速率及积炭研究 反应过程催化剂中钾流失速率 $V_K(\text{mg}\cdot\text{h}^{-1})=c_K\cdot F_W$, 这里 c_K 为反应产物中 K^+ 的浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), F_W 是单位时间产物水层的水回收量 ($\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$), 用 180-80Zeaman 原子吸收分光光度计测 c_K 。研究积炭用的是热重反应器, 催化剂 10mg (40-60 目), 水油比: $\text{H}_2\text{O}/\text{油}(\text{重})=1/6.86$, 升温速率 $16\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 活性评价结果分析

图 1 为 640 °C 二元催化剂活性 (表示为二乙苯 DEB 的转化率 α_{DEB} , 目的产物二乙烯苯 DVB 的收率和选择性 ϕ_{DVB} 和 S_{DVB}) 和 KAlSiO_4 含量的关系, 当 KAlSiO_4 的量为 40% (质量分数, 下同) 时, 催化剂的活性达到最大。说明适量 KAlSiO_4 加入可以有效地提高催化剂的活性。680 °C 时催化剂活性和 KAlSiO_4 含量的关系与 640 °C 时的变化规律基本一致。

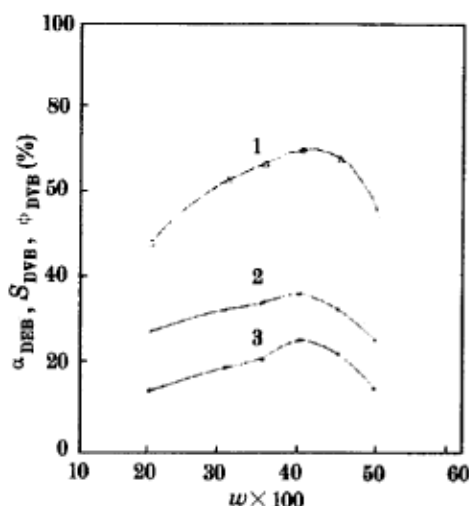


图 1 640 °C 催化剂活性和 $KAlSiO_4$ 含量的关系

Fig.1 Dependences of activity upon the $KAlSiO_4$ content in Fe-K catalysts at 640 °C

w: mass fraction

1) α_{DEB} , 2) S_{DVB} , 3) ϕ_{DVB}

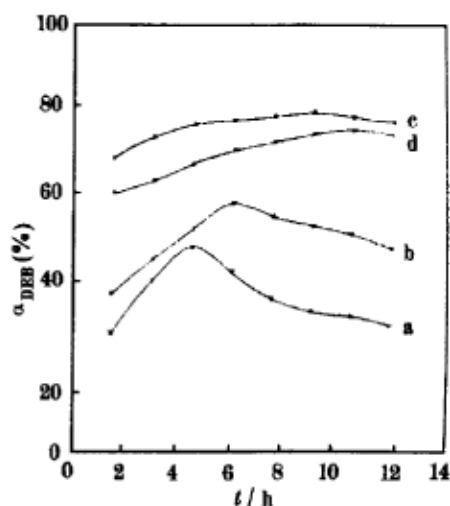


图 2 680 °C 催化剂活性随反应时间 (t) 的变化

Fig.2 Dependences of activity of Fe-K catalysts upon operation time at 680 °C

a) 0.00%, b) 20.00%, c) 40%,

d) 50.00% $KAlSiO_4$

图 2 是 680 °C 时二元催化剂的活性 (二乙苯转化率 α_{DEB}) 随反应时间 (t) 的变化. 纯 Fe_2O_3 (图 2a) 活性高峰期极短, 反应不长时间活性就很快下降, 引入 $KAlSiO_4$ 后, 活性显著提高, 特别是含 $KAlSiO_4$ 为 40% 的催化剂 (图 2c) 活性较高, 这说明改变助剂钾的添加方式仍能起到很好的助剂作用, 这一点可与文献 [7] 对比看出.

2.2 钾组份流失结果及其对催化剂活性的影响

为了减少反应中助剂钾的流失, 将助剂钾的直接加入游离钾方式改变为加入固定钾方式 (加入钾霞石 $KAlSiO_4$). 由评价结果选出含 $Fe_2O_3-CeO_2-KAlSiO_4$ 的催化剂 (8#), 并与工业用日本乙苯脱氢铁系催化剂 G84-C (直接用钾盐或钾碱作助剂的 K_2O 添加物) 进行对比实验. 测定了多乙苯脱氢反应过程中两个催化剂中钾组份的流失速率和反应活性, 以及它们随反应时间的变化. 结果证明改变助剂的添加方式为钾霞石确实能控制钾组份的流失, 使催化剂的活性稳定.

表 1 反应过程产物冷凝水样中钾离子的浓度

Table 1 Relationship of potassium iron content ($mg \cdot L^{-1}$) and operation time

Reaction time(h)		1.5	3.0	4.5	6.0	7.5	9.0	10.5	12	
G84-C	$c_K / mg \cdot L^{-1}$	13.5	7.5	5.2	5.1	4.7	4.3	4.1	4.1	6.10*
8#	$c_K / mg \cdot L^{-1}$	3.2	2.4	2.3	2.0	1.9	1.7	1.5	1.4	2.05*

注: * 代表冷凝水中钾离子浓度平均值.

从表 1 看出改变助剂钾添加方式可以减少钾组份的流失, 图 3 说明了催化剂在使用过程中的活性变化关系. 两种催化剂助剂钾添加方式不同, 钾流失的量也不同. 助剂 K_2O 若以游离钾 (钾盐或钾碱) 形式加入, 反应过程在水蒸汽存在下助剂 K_2O 就会很快与 $H_2O(g)$ 和 CO_2 (副产物) 作

用, 生成 KOH 或 K_2CO_3 易溶于水而被带走流失, 从而使催化剂活性下降. 钾霞石在催化剂中犹如钾的“存储器”一样, 在运转过程中, 水蒸汽和二氧化碳作用, 钾霞石缓慢释放出低浓度的流动性钾碱, 并有效地分布到整个催化剂上, 节省了助剂钾的用量. 同时也促进了水蒸汽和初生炭的气化反应, 进而防止了炭的积累^[8]. 钾霞石对钾的缓慢释放控制了钾组份的流失. 实验结果表明含 $KAlSiO_4$ 的 8# 催化剂钾流失速率大大降低. 从二乙烯苯收率随时间的变化看 (图 3), 含 $KAlSiO_4$ 的 8# 催化剂在反应过程中收率相对稳定; G84-C 催化剂的二乙烯苯收率波动较大, 出现一个极大值后又很快下降. 对应表 1 反应产物水层中 K^+ 浓度可以看出: G84-C 催化剂中 K^+ 流失速率高, 特别是反应开始阶段流失更大, 这是因为催化剂表面与水蒸汽接触较充分, 所以钾碱或钾盐作助剂的钾在表面上更易流失. 再者由于表面钾的流失, 催化剂内部中心处钾含量略高于表面, 就有可能使颗粒内部的钾不断地从体相内部向表面迁移. 这种迁移流失现象导致了催化剂活性衰竭, 这里看出随着钾的流失, 二乙烯苯的收率大大降低, 而采用 $KAlSiO_4$ 的 8# 催化剂流失很低, 且波动较小, 所以二乙烯苯的收率相对稳定. 实验结果为 G84-C 的平均钾流失速率 $V_K(0.0508\text{mg}\cdot\text{h}^{-1})$ 是 8# 催化剂的 $V_K(0.0170\text{mg}\cdot\text{h}^{-1})$ 的三倍. 因此可以说改变助剂钾的添加方式为 $KAlSiO_4$, 在反应过程中 K^+ 的流失得到了很好的控制, 并使催化剂的活性稳定.

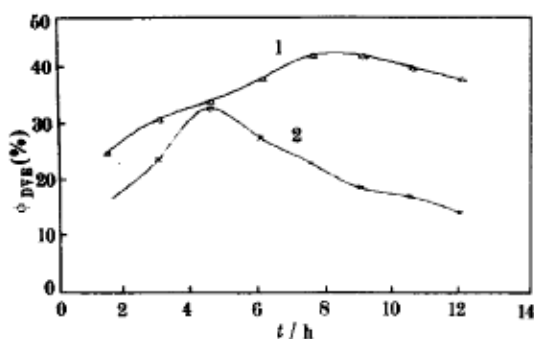


图 3 680 °C 二乙烯苯收率 (ϕ_{DVB}) 和时间的关系

Fig.3 Yield of divinylbenzene as a function of operating time at 680 °C

1) 8#, 2) G84-C

($KAlSiO_4$) 以代替 K_2O , 仍能起到助剂 K_2O 的作用. 且 $KAlSiO_4$ 比较稳定, 在反应过程中缓慢释放钾, 从而控制了助剂钾的流失, 并保留了钾的抗积炭性能, 使催化剂具有良好的活性.

2.3 催化剂积炭实验结果分析

催化剂 G84-C 和 8# 积炭实验结果见表

2.

实验结果表明 8# 催化剂的抗积炭性能比 G84-C 稍强些. 在实验过程中发现开始阶段 G84-C 的积炭量小于 8# 催化剂, 经过一段时间之后, 炭析出速度加快, G84-C 的积炭速率超过 8# 催化剂, 这是钾流失所引起, 表明钾的大量流失能使催化剂的抗积炭性能下降. 总的结果是在实验条件下两个催化剂的积炭速率都不高, 即二者都有很好的抗积炭性能.

以上几个实验表明, 在氧化铁系催化剂中以固定钾法取代游离钾方式, 引入适量钾霞石

表 2 实验条件下 G84-C 和 8# 催化剂平均积炭速率 r

Table 2 Average rate of carbon deposited on catalysts G84-C and 8#

Temperature(°C)	640	680	720
$r_{G84-C} \times 10^{-2} / \text{mg}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$	0.40	0.70	1.01
$r_{8\#} \times 10^{-2} / \text{mg}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$	0.28	0.54	0.69

参 考 文 献

- 1 Hirano T. *Applied Catalysis*, **1986**, **26**:81
- 2 陈慧贞, 何淡云, 肖璋龄等. 高等学校化学学报, **1985**, **6**(2): 433
- 3 Lee E H. *Catalysis Review*, **1973**, **8**(2): 285
- 4 Junshi M, Toshiaki S, Fumio N. *Applied Catalysis*, **1989**, **51**:203
- 5 Junshi M, Toshiaki S, Fumio N. *Applied Catalysis*, **1991**, **67**:179
- 6 Kuhn L, Plogmann H. *Fuel*, **1983**, **62**:200
- 7 祝以湘, 林仁存, 何淡云等. 物理化学学报, **1989**, **5**(2): 196
- 8 齐鲁石油化工公司. 催化剂技术鉴定资料

Influence of the Method of Adding Potassium Promoter on Catalyst for Dehydrogenation of Diethylbenzene

Song Wei

(College of Tianjin Chemical Engineering, Tianjin 300402)

Liang Zhencheng Qin Yongning

(Department of Chemical Engineering of Tianjin University, Tianjin 300072)

Abstract The catalyst for dehydrogenation of diethylbenzene(DEB) to divinylbenzene(DVB) was studied. Potassium-promoted iron oxide catalyst was mainly used for ethylbenzene dehydrogenation. If potassium alkali or salt was used directly as promoter, it was noted that the loss of potassium component from the surface of the catalysts pellet result in deactivation. When potassium promoter was added as kaliophilite(KAlSiO_4). It was shown that the latter way of adding potassium promoter not only keeps the depression of carbonaceous deposits but also controls the loss of potassium component (the value of loss of potassium component has been reduced three times), thus making the catalyst having a higher dehydrogenation activity.

Keyword: Dehydrogenation catalyst, Kaliophilite, Reactivity, Diethylbenzene