

悬浮床反应器流体力学示踪研究

前 言

HC₃ 是一种高转化率的渣油加氢转化工艺过程,该过程利用了一种均相催化剂技术,大量的研究结果 (Ozum et al., 1989; Lowkowing et al., 1992; Padamsey et al., 1991) 表明该过程具有广泛的工业化前景。

HC₃ 工艺采用悬浮床反应系统,这种反应器具有停留时间长、相间传质速率大及操作简单灵活等特点。但是其反应动力学分析往往由于缺少有关流体的性质及相应的流体力学参数而显得十分复杂。要测量高温高压下反应混合物的性质几乎是不可能的,而其流体力学性质,如气含率及停留时间分布等又与这些因素有关 (Deckwer et al., 1983; Shah et al., 1982; Guy et al 1986)。

示踪技术广泛地应用于研究化学反应器的停留时间分布 (Dudukovic., 1986; Ania., 1982; Nalitham and davies., 1987) Ozum 等 (1989) 利用放射性示踪剂研究了 HC₃ 反应器的流体力学,但其研究局限于非常高的 LHSV 及中等程度的转化率,其液相的平均停留时间较短 (小于一小时),该结果对于解释较低 LHSV 条件下的流体力学数据存在着很大的不确定性。

1992 年 10 月,HC₃ 工艺进行了长达一个月的高转化率中试试验,试验用反应器内径 38mm、长 2210mm。沿用过去所用的二次矩方法难于拟合实验数据,实际上由于实验数据是一种截断分布形态,二次矩方法已不再适用。另外,用 CSTR 模型算得的液相停留时间长达 20 小时,这是很难与实际操作条件相吻合的,本文使用差分方法来拟合实验数据,对停留时间和混合参数 (毕克列准数) 进行估值,结果同样发现停留时间特别长。而从 Peng-Robinson 状态方程所求得的产品汽化率来看,液相停留时间应在 5 小时左右。为此,我们用壁效应来解释实验数据,即认为一小部分碘示踪剂被吸附在器壁上,并获得了实验数据极好的拟合,表明该模型是非常合理的。

实 验

本文所用实验数据是由 ARC 煤及烃加工系提供的中试放射线示踪数据。图 1 是该反应系统 (包括示踪剂注入和测量的简图。除了反应器长度增加了近一倍之外,其余的部分与已前的工作是一样的 (Oeum and Cyr., 1989)。

反应中液相和气相的停留时间分布分别由碘 (¹³¹I) 和氙 (¹³³Xe) 这两种放射性同位素来表示踪。¹³¹I 的半衰期为 8.05 天,激发能为 0.364Mev,而 ¹³³Xe 的半衰期为 5.27 天,激发能为 0.081Mev。这些示踪剂常用在医药方面,非常容易得到。

在 AOSTRA/ARC 联合研究委员会选定的反应条件下分别用 ¹³³Xe 和 ¹³¹I 进行了两组气相和两组液相示踪试验。主要的反应条件如下:

压力	13.6 (MPa (2000psi))
温度	449°C (722K)
H ₂ 流率	28 SLPM
LHSV	0.5 h ⁻¹

加氢裂化实验所用原料油为斯特斯柯那炼厂的冷湖减压渣油。其性质列于表 1。在示踪剂注入

Table 1 Properties of Cold Lake
Vacuum Bottoms (+430°C)

Distillation (Wt %)	
IBP-525°C	24
+525°C	76
Elemental Composition (Wt %)	
Carbon	83.6
Hydrogen	9.7
Nitrogen	0.8
Sulfur	5.9
Oxygen	—
H/C	1.39
Metals (ppm)	
Vanadium	238
Nickel	108
Iron	63
TLC/FID Class Composition (wt %)	
Hydrocarbons	75.0
Asphaltene	25.0

反应器之前,反应系统至少稳定 24 小时以保证稳态条件,反应器出口同位素的流出由一台碘化钠检测器计量。

图 2、3 是 ^{133}Xe 的浓度分布曲线,图 4、5 则为 ^{131}I 的浓度曲线。 ^{133}Xe 的浓度单位为点/秒,而 ^{131}I 的浓度单位为点/分。

数 学 模 型

在塔式反应器中,单相流动较接近于活塞流。然而当液体流速较低并有气泡存在时,会产生返混现象。

这一返混可以使用轴向扩散模型来描述。

如果用 1 和 2 分别代表 ^{131}I 和 ^{133}Xe ,用 e 和 g 分别代表液相和气相。则无因次的物料平衡方程可写成 (Levenspiel and Bischoff, 1963; Ozum and Cyr, 1989):

$$\frac{\partial C_{1,l}}{\partial t} + \frac{\partial C_{1,l}}{\partial x} = \frac{1}{P_{e1}} \frac{\partial^2 C_{1,l}}{\partial x^2} \quad (1)$$

$$\frac{\partial C_{2,l}}{\partial t} + \frac{\partial C_{2,l}}{\partial x} = \frac{1}{P_{e1}} \frac{\partial^2 C_{2,l}}{\partial x^2} + \frac{K_{ma}L}{\epsilon_1 v_1} \left(\frac{C_{2,g}}{H} - C_{2,l} \right) \quad (2)$$

$$\frac{\partial C_{2,g}}{\partial t} + \frac{\partial C_{2,g}}{\partial x} = \frac{1}{P_{eg}} \frac{\partial^2 C_{2,g}}{\partial x^2} - \frac{K_{ma}L}{\epsilon_g v_g} \left(\frac{C_{2,g}}{H} - C_{2,l} \right) \quad (3)$$

其中 x 为无因次长度, t_1, t_g 为无因次时间, P_{e1}, P_{eg} 为无因次毕克列准数。

$$x = \frac{X}{L}; t_1 = \frac{v_1 t}{L}; t_g = \frac{v_g t}{L} \quad (4)$$

反应器入口的边界条件为

$$C_{1,l} - \frac{1}{P_{e1}} \frac{\partial C_{1,l}}{\partial x} = C_{1,l}^* \quad (5)$$

$$C_{2,l} - \frac{1}{P_{e1}} \frac{\partial C_{2,l}}{\partial x} = C_{2,l}^* \quad (6)$$

$$C_{2,g} - \frac{1}{P_{eg}} \frac{\partial C_{2,g}}{\partial x} = C_{2,g}^* \quad (7)$$

出口为

$$\frac{\partial C_{1,l}}{\partial x} = \frac{\partial C_{2,l}}{\partial x} = \frac{\partial C_{2,g}}{\partial x} = 0 \quad (8)$$

初始条件 $x=0, 0 < t < t_0$ 时为

$$C_{1,l} = C_{1,l}^*$$

$$C_{2,i} = 0$$

$$C_{2,g} = C_{2,g}^* \quad \text{at } x = 0 \quad 0 < t < t_0 \quad (9)$$

上述模型的建立基于如下的几点假设,即反应器的流体力学与化学反应本身无关,气、液相的组成及分布在径向上均匀、无轴向温差,而且在实验条件下, ^{131}I 仅存在于液相,而 ^{133}Xe 则可部分地溶解入液相。一种最小二乘非线性参数估值方法用于对实验数据进行拟合。

如上所述,方程(1)不能很好地模拟 ^{131}I 的流出浓度分布曲线,图 6 和图 7 清楚地表明了这一点。状态方程的初步计算结果表明,液相的流速应在 10^{-4}m/s 的范围内。然而图 6 采用这一速度值的计算结果不能很好地拟合实验结果。如果不限制流速,虽可对数据能够很好地拟合,但所得到的液相流速却异常地小,只有 $8.6 \times 10^{-6}\text{m/s}$ 。这一结果是难于与实际情况吻合的。显然这里需要有其它的解释。

理论上说,一种较好的近似应是在上述方程中加入 Langmuir 型的器壁吸附项。这里仅考虑对方程(1)进行重写,对 ^{133}Xe 由于其停留时间非常短而仍用原式。

方程(1)现可写成

$$\frac{\partial C_{1,l}}{\partial t} - \frac{4C_1^{sm}}{D\epsilon_1} \frac{\partial C_{1,s}}{\partial t} + \frac{\partial C_{1,l}}{\partial x} = \frac{1}{P_{e1}} \frac{\partial^2 C_{1,l}}{\partial x^2} \quad (1)'$$

这里, C_1^{sm} 是能够被吸附在反应器壁上的最大碘示踪剂浓度, $C_{1,s}$ 是壁上碘的无量纲浓度 $C_{1,s} = C_{1,s}/C_1^{sm}$, D 是反应器的内径。

如果采用 Langmuir 吸附机理,吸附项可以写成

$$\frac{\partial C_{1,s}}{\partial t} = \frac{Lk_a}{v_1} \left[(1 - C_{1,s})C_{1,l} - \frac{C_{1,s}}{K_e} \right] \quad (10)$$

这里 k_a 为吸附速度常数, K_e 是吸附平衡常数。

模型方程(1)'及(2)~(10)构成了一组边界值型耦合的线性偏微分方程组。现在的问题是如何估计象 $\epsilon_g, P_{e1}, P_{eg}, K_{ma}$ 以及 k_a, K_e 这些模型参数,使模型计算结果与实验数据相吻合。

数据分析方法

数值差分法理论上可用来求解各种类型的偏微分方程。虽然计算的过程较冗长,但在计算机上

计算这类问题是非常容易的。对于解型如本文模型的偏微分方程, Crank-Nicolson 隐式差分法是一种精度高, 计算速度快的方法, 它可将原方程转化为一组三对角代数方程, 从而可用回代法求解。

由于放射线检测器不能区分不同相中的示踪剂, 因此所测得的碘即有液相中碘的作用, 又有检测器所测位置处器壁吸附碘的贡献。而所测流出物中氙的浓度值则是气液相的综合结果。

示踪剂的注入时间区间由所得的反应器入口示踪剂脉冲宽度决定。由于很难确切知道示踪剂的注入浓度 C^* , 该值在数值解中作为一个可调参数, 并以计算所得出口浓度分布曲线与实测浓度分布曲线下面积相等为检验标准。

模型参数 (P_{e1} , P_{eg} , ϵ_g , K_{ma} , H , v_e , v_g , k_a , K_e) 的估值采用坐标轮换最优方法, 使模型计算结果与实验数据间的残差平方和最小。众所周知, 对于多元非线性方程的参数估值, 成功与否的关键在于初值的给定, 因为当模型较复杂, 待估参数多时, 残差平方和方程往往会产生多个局部极小点。

本文在进行参数的估值时采用了如下的方法:

①由于碘仅在液相及器壁上出现, 因此与碘有关的方程(1)'和(10)可以独立求解。

②液体流速可以根据对反应产物的相平衡计算大致给定。

③由于液相混合较好, 根据第②步中所得的 v_e , 用 CSTR 模型与方程(10)结合可以求出 k_a 和 K_e 的初值。

④最后, 可由方程(1)'和(2)联解精估参数 P_{e1} , v_1 , k_a 和 K_e 。

⑤从氙流出曲线可以想象其在液相中溶解的量是很少的, 因此, 可先令 K_{ma} 等于零。这样方程(3)就可独立求解, 从而得到 P_{eg} , v_g 的初值。

⑥最后, 联解方程(2)、(3), 从而得到 P_{eg} , v_g 、

ϵ_g , K_{ma} 和 H 的最优值。

结果和讨论

加氢裂化反应是在 450°C、2000psi、0.5h⁻¹ LHSV 和 28slpm 氢气流率的条件下进行的, 其产品产率列于表 2, 525°C⁺ ASTM-D2887 液体产品蒸馏曲线在图 8 中给出。受设备的限制, 不能提供 525°C⁺ 残渣油的馏程曲线。

显然, 在此操作条件下, 渣油的转化率是非常高的。525°C⁺ 的转化率为 91%(wt)。为了便于比较, 表 2 中同时列出了较低转化率下所对应的数据。当转化率从 60% 增加到 90% 时, 石脑油产率由 4.23 剧增到 16%, 而轻、重中间馏分油则几乎没有什么变化。这一变化是由于反应器内液相的停留时间要长得多的原故。同样的原因, 高转化率条件下的气体产率也较高。实际已证明, 当未转化尾油循环使用时, 由于液相停留时间大大地缩短, 气体产率也可显著降低。

根据表 2 和图 8 的数据, 用 HYSIM 过程模拟软件进行了相平衡计算。在计算中, 尾油的干点是设定的, 以便 HYSIM 程序能够生成相应的虚拟组分, 相平衡条件则与实际反应条件相对应。HYSIM 用以进行相平衡计算的 Peng-Robinson 方程是一个立方方程, 对纯化物, 该方程的参数由 peng-Robinson 专用数据库提供, 数据库的数据来自精确的测量; 对烃类虚拟组分, 该方程的参数由与 Lee-Kesler 状态方程的结果拟合而求得, Lee-Kesler 方程应用于石油及其馏分是非常成功的。本文所处理的反应物系正好在 HYSIM 的应用范围之内, 这里用它应该是相当好的。

在反应条件下计算表明总气相分率按摩尔计为 0.97、按质量计为 0.78 和按体积计为 0.88。减去氢气所占的份额后, 液体进料在反应器内的气

Table 2 (HC)³Product Yields

	product Yield Wt% on Product						
	C ₁ -C ₄	C ₅ -C ₆	H ₂ S	IBP--195°C	195--350°C	350--525°C	+525°C
this work*	6.00	1.90	4.10	16.00	28.50	36.50	7.00
previous work**	3.91	0.55	2.33	4.23	25.51	34.81	28.65

note: mean operating conditions

* 450°C 2000psi 0.53h⁻¹ LHSV 28slpm H₂ flow rate

** 455°C 2500psi 0.50h⁻¹ LHSV 28slpm H₂ flow rate

化率按质量计为 76%。计算结果是相当合理的。这一点也可由表 3 中各种分子的亨利常数计算结果得到印证。做为比较表 3 中同时列出了以前的研究结果(Lewkowicz 和 T. Cyr., 1992)。

Table 3 Henry Constants at Reaction Conditions

Components	Henry Constants of	
	this work *	previous work **
Hydrogen	2.5453	3.0654
methane	2.0421	2.3228
ethane	1.6406	1.7616
propane	1.3611	1.4254
i-butane	1.2222	1.2079
n-butane	1.1500	1.1511
i-pentane	1.0000	0.9578
n-pentane	0.9600	0.9429
n-hexane	0.8000	0.7775
H ₂ S	1.4211	1.4749

note: main operating conditions

* 450°C 2000psi

** 455°C 2500psi

上节中已提及方程参数的估算方法。采用这些方法,图 2~5 上的数据通过最小二乘法得到了很好的拟合,其结果在图 9~12 中给出,表 4 是相应参数精估值的汇总。表 4 同时给出一组过去研究所得的结果以资比较。

图 9~12 清楚地表明模型计算结果与实验数据吻合良好,液相¹³¹I 的结果更是如此。与图 6 仅用简单轴向扩散模型相比加入器壁吸附项后,计算结果对实验数据的拟合得到了极大的改善。图 13、14 分别描绘了放射性示踪剂¹³¹I 在反应器出口处吸附在器壁上的浓度,这也意味着器壁吸附在所测得的出口示踪剂浓度曲线上起着重要的作用,并改变了曲线的形状。两组碘的数据给出了几乎相同的 C^*/ϵ_L 、 k_a 和 K_e 参数,它强烈地表明简单轴向扩散模型对示踪剂流出浓度拟合的偏差是由于器壁吸附的影响,而不是固体颗粒的形式,因为后者会严重地取决于流体流动的条件。另一方面,如果固体颗粒生成确能由于反应器内固体颗粒的沉积而影响示踪剂出口浓度分布的话,从流体力学可知,这样的粒子应足够大(通常必须大于 20micron),而这对我们的例子是不合适的,因为在反应中生成的焦炭量远低于其能够相互聚结的

浓度。

在表 4 中,第一个示踪试验的液体流速 v_L 稍高于第二个的,这也与进料的 LHSV 相一致,前者为 $0.53h^{-1}$,后者为 $0.48h^{-1}$ 。反应器中液体进料的气化率 η 可用式(11)来计算:

$$\hat{v}_l(1 - \eta) = (1 - \epsilon_g)v_l \quad (11)$$

这里 $\hat{v}_l$ 和 v_l 分别为液相的表现和实际流速。用式(11)及表 4 中的数据可算出第一次试验的 η 值为 68%和第二次试验的 η 值为 70%,这些结果与 HYSIM 程序的结果吻合很好,这也证明所估的 v_l 值是可接受的,虽然它们要比 HYSIM 的计算结果偏低,这可能是由于在 HYSIM 计算中 $525^\circ C$ 尾油的干点设得不合适有关。

Table 4 Estimated Reactor Hydrodynamic Parameters

		this work		Previous work run 2
		first test	second test	
v_l	m/s	1.55e-4	1.36e-4	4.76e-4
v_g	m/s	5.86e-2	5.92e-2	3.35e-2
P_{e1}		9.92e-2	1/49e-1	0.70
P_{eg}		15.76	15.12	8.30
ϵ_g		0.33	0.35	0.27
K_{ma}	s^{-1}	2.05e-2	2.59e-2	0.02
H		2.57	2.32	2.60
C^*/ϵ_l	mol/m ³	9.26	9.51	
k_a	s^{-1}	1.83e-2	1.95e-2	
K_e		1.52e-3	1.53e-3	
LHSV	h^{-1}	0.53	0.48	

note: * the gas phase parameters of this work were estimated using the same Xenon tracer test data with different liquid phase parameters.

气含率 ϵ_g 约 0.35,这与某些经验关联结果(Shah et al., 1982)相比偏高,但如果考虑到在反应过程中由于裂解和加热大量的液体气化,将会在整个反应器中形成大量的微气泡,较寻常高一些的 ϵ_g 也应是可想象的。

将所得的液相 P_{e1} 与以前的结果相比,尽管它们的值不相同,但构成它们的扩散系数 D_L 却几乎相等,本次结果为 0.00116,以前的结果为 0.00098。这一结果是我们所期望的,因为扩散系数主要是反应器直径和气体流速的函数,而这些变量对两者是相同的,即它们的 D_L 也应相同。

气相的 P_{eg} 应正比于 $(U_g/\epsilon_g)^{-3.56}$ (Pilhofer et al., 1987)。这一点也为我们的结果所证实, 因为本次 P_{eg} 与以前的 P_{eg} 之比恰好等于与它们相应的 $(U_g/\epsilon_g)^{-3.56}$ 之比。

本次计算的相间传质速度 K_{ma} 高于以前的工作, 这也许是由于本次的气含率较高, 可提供更大的气液相界面的缘故。同样经验关联 (Shah et al., 1982)

$$K_{ma} \propto u_G^{0.82} \quad (12)$$

可被用于关联我们的结果。

在反应条件下氘的亨利常数参数估值的结果为 2.3~2.6, 这与状态方程的计算结果 2.5 也是十分一致的。

建 议

总的说来, 放射线示踪技术是研究在高压、高温条件下操作的 HC_3 型反应器流体力学的好方法。对液相用器壁吸附项修正的轴向扩散模型能

够很好并合理地拟合实测的放射线示踪流出浓度分布曲线。本研究所得参数不仅与实验结果一致, 而且相互间也能很好地一致。研究结果表明, 液相是良好的混合系统, 气相则接近于活塞流。在反应条件下, 液体进料的气化率相当高 (约 70%), 这一点与停留时间长 (液体流速低)、气含量高和相间传质速率大是相对应的。

本次的示踪试验结果表明为了减少返混, HC_3 工艺应采用多段串联反应器系统。减少返混将会提高反应器的操作效率、缩小反应器的体积。

为了很好地设计 HC_3 的反应器和工艺, 应再做一些系统的示踪试验和数据分析, 以便能够对一定条件下的流体力学参数进行一些经验关联。

致 谢

作者诚恳地感谢 AOSTRA Ted Cyr 和 Chu Hsi 博士对本工作的支持、ARC 煤炔加工系提供的实验数据及相应资料。

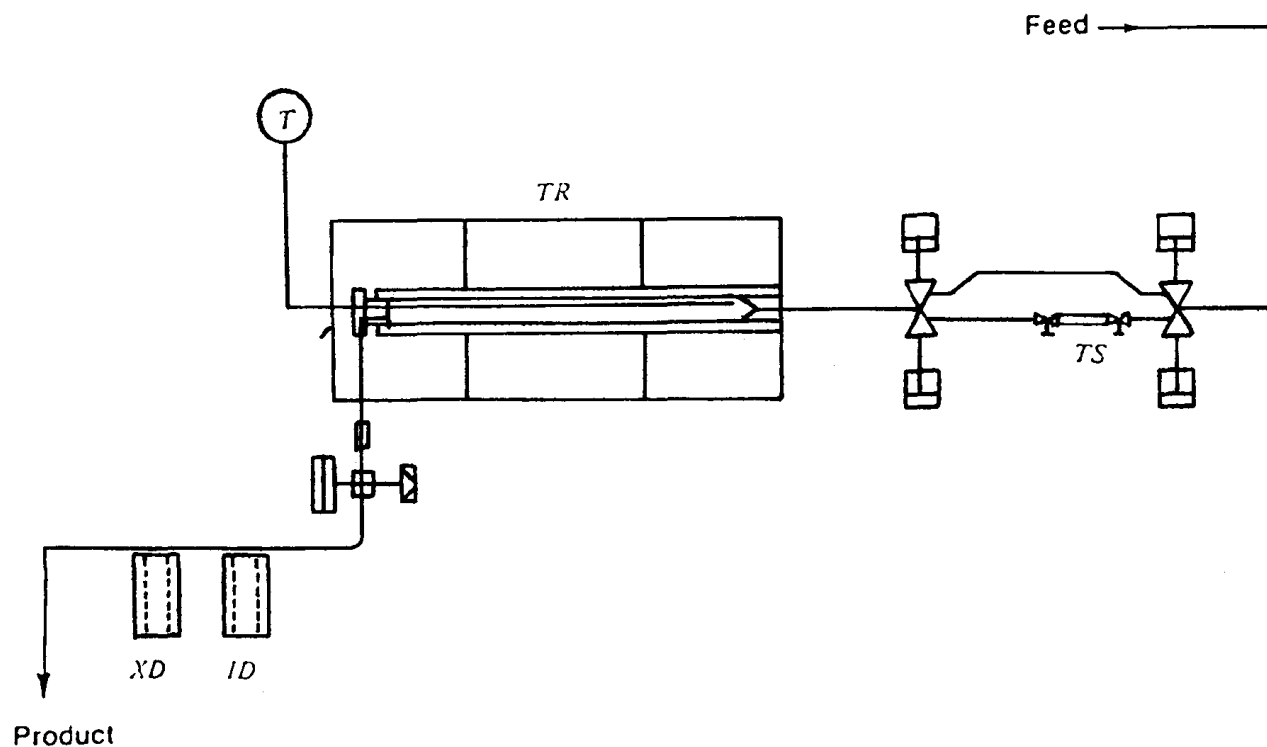


Figure 1 Schematic of bitumen upgrading reactor for tracer studies

XD—xenon detector; *ID*—iodine detector; *T*—thermocouple; *TS*—tracers sample; *TR*—tubular reactor

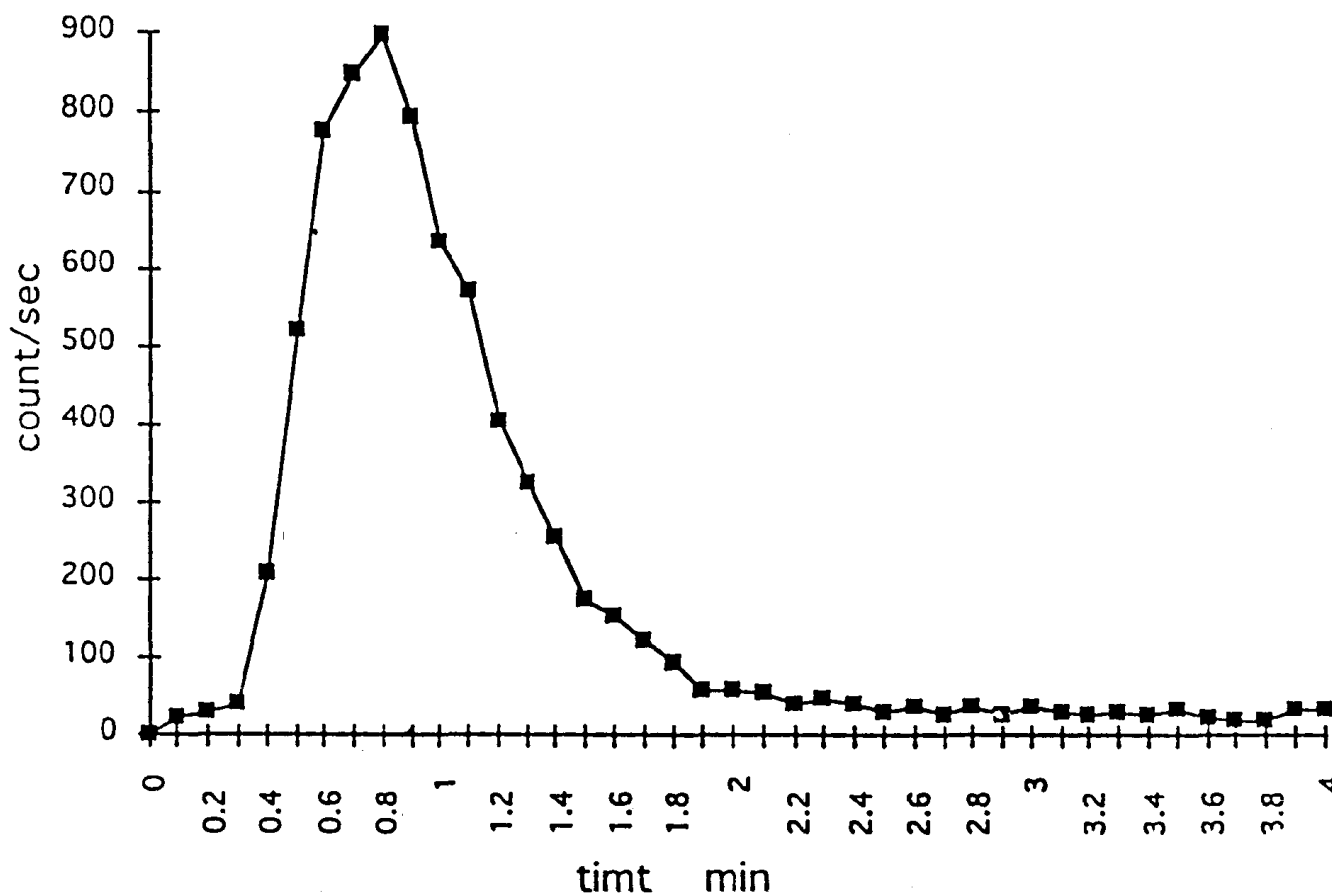


Figure 2 First Xenon Tracer Test

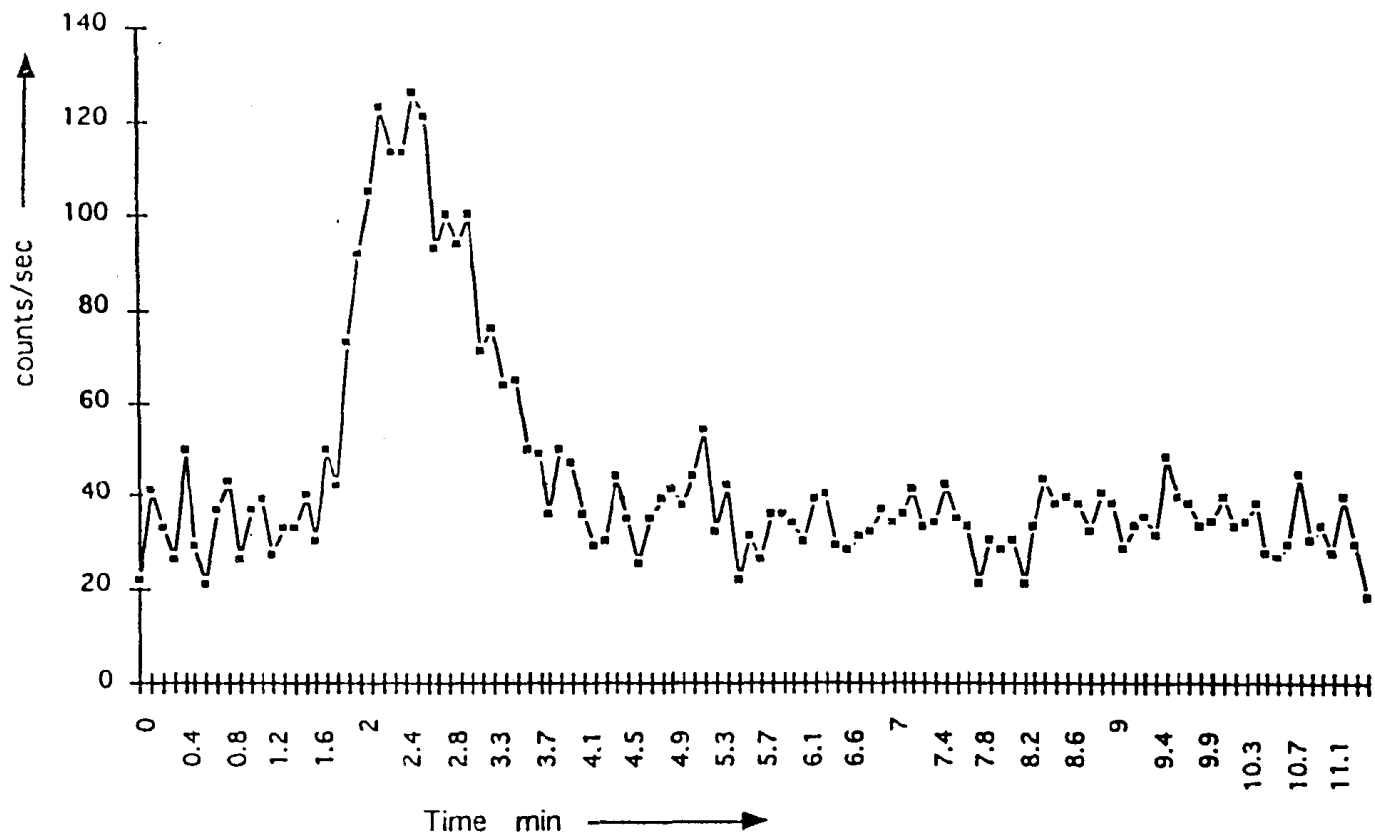


Figure 3 Second Xenon Tracer Test

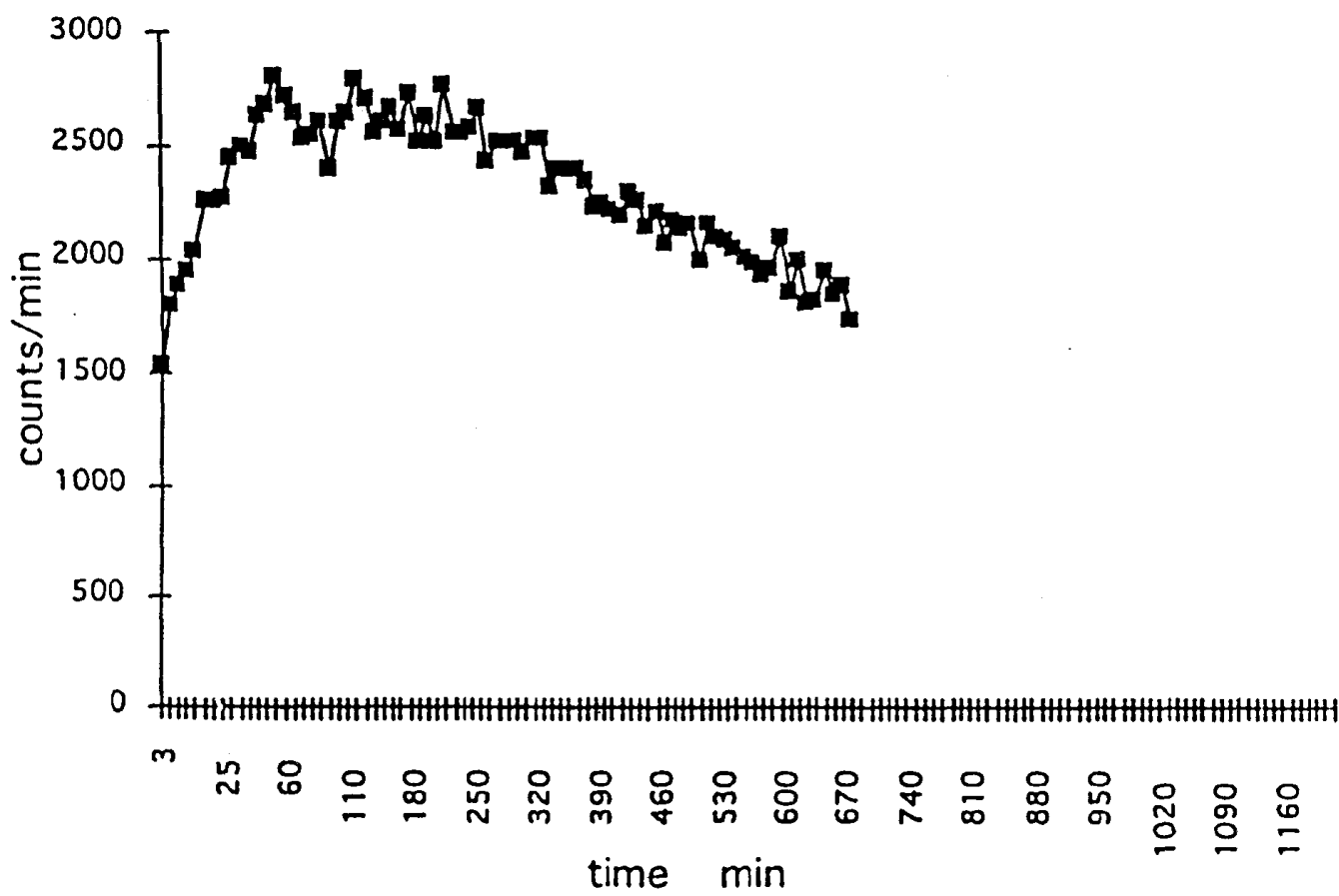


Figure 4 First Iodine Tracer Test

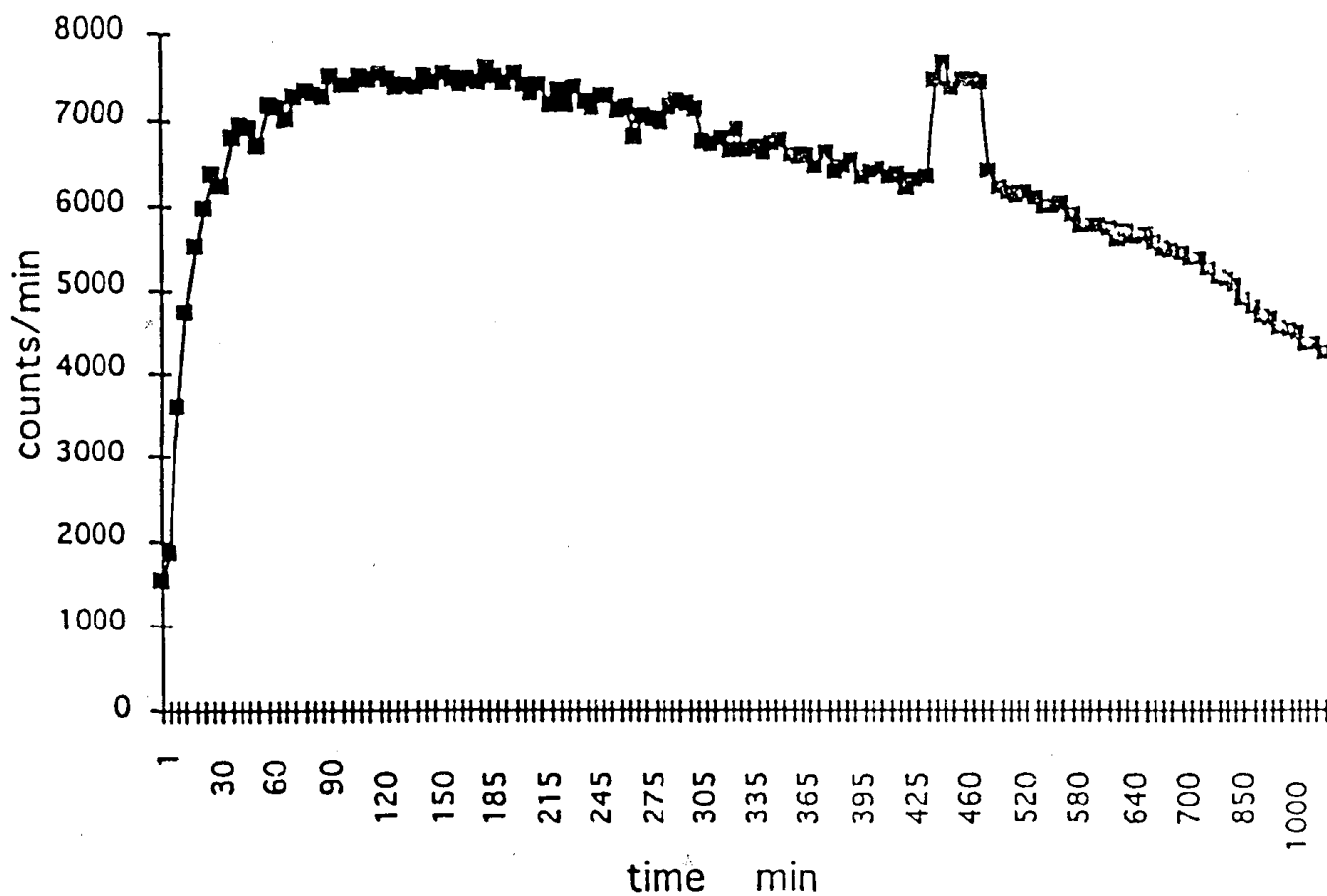
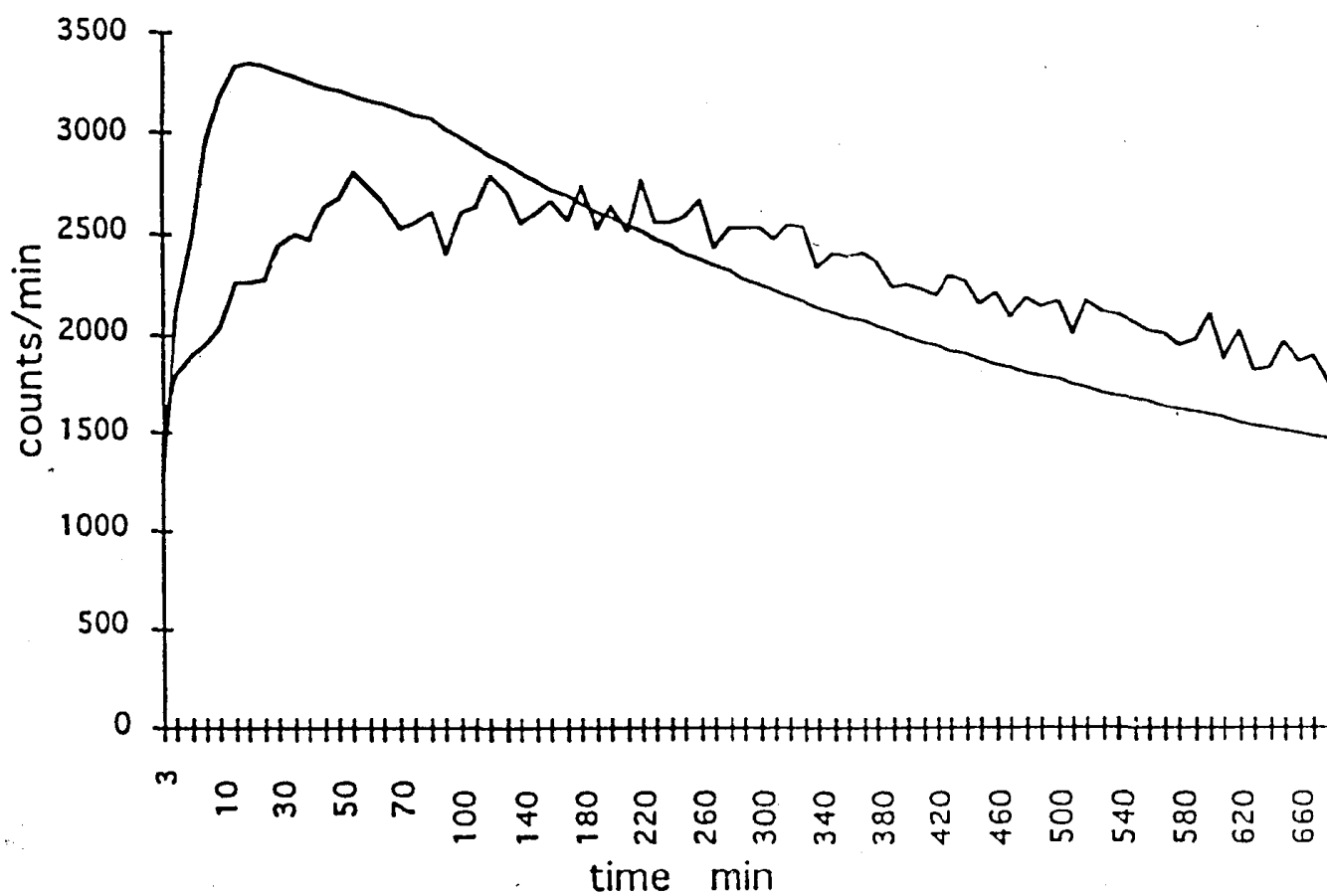


Figure 5 Second Iodine Tracer Test Data



$v_l = 1.60 \times 10^{-4} \text{ m/s}$ $Pe_l = 0.087$

Figure 6 the Match of a Simple Dispersion model

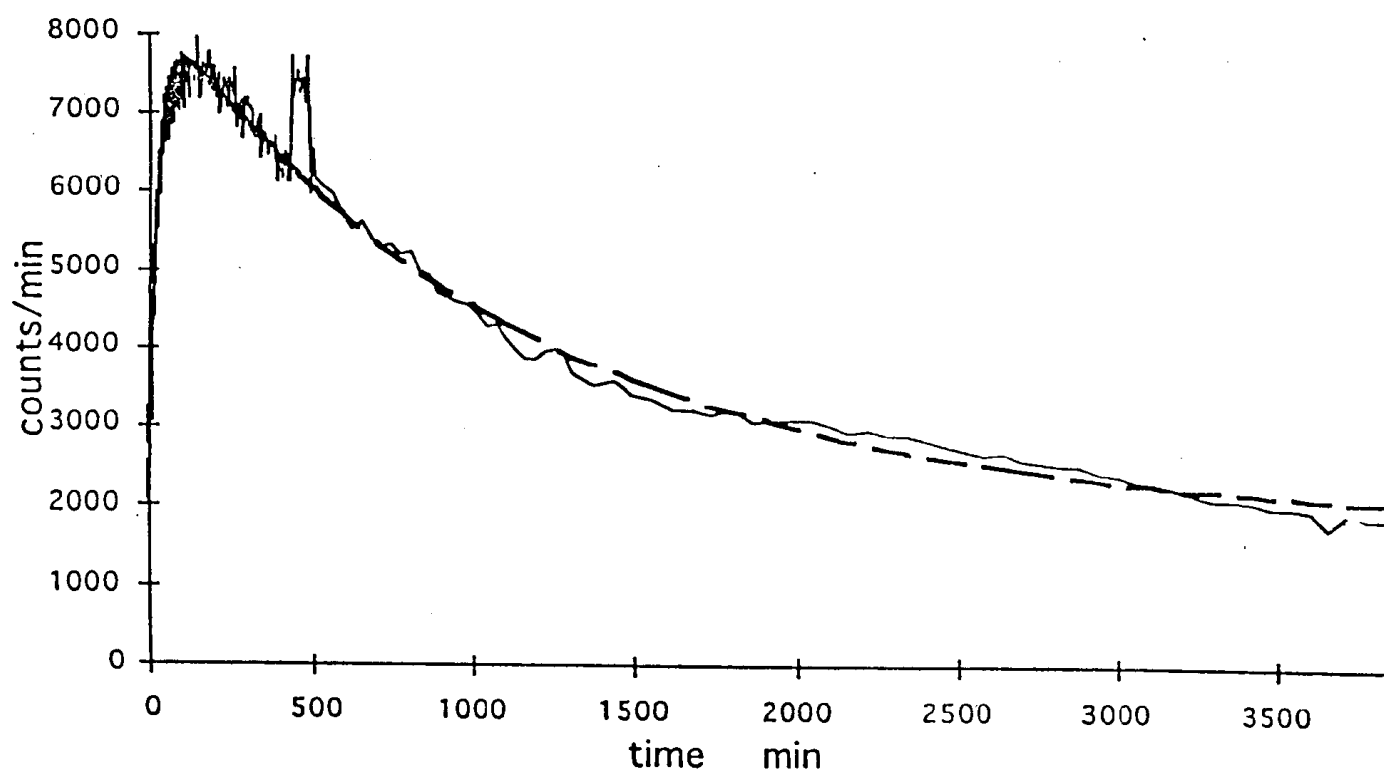


Figure 7 2nd run 27 October 1992, mean res
time 1124 min.

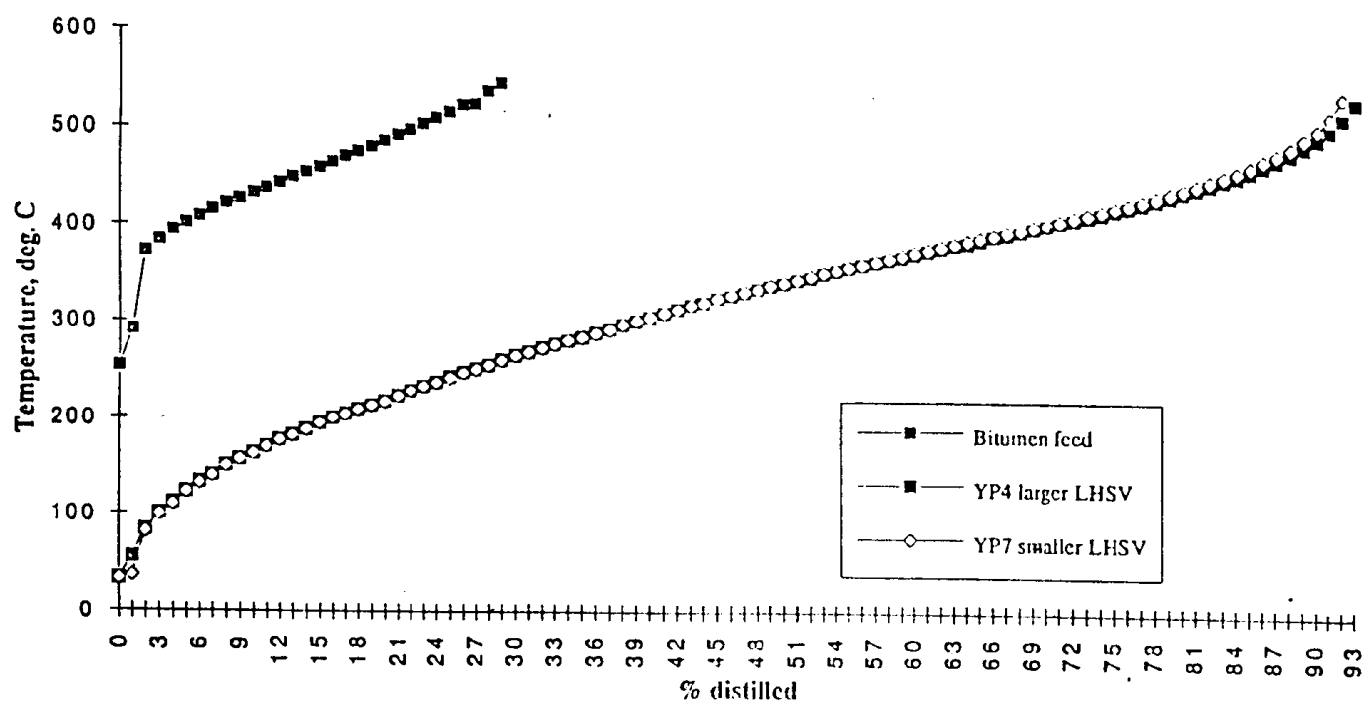
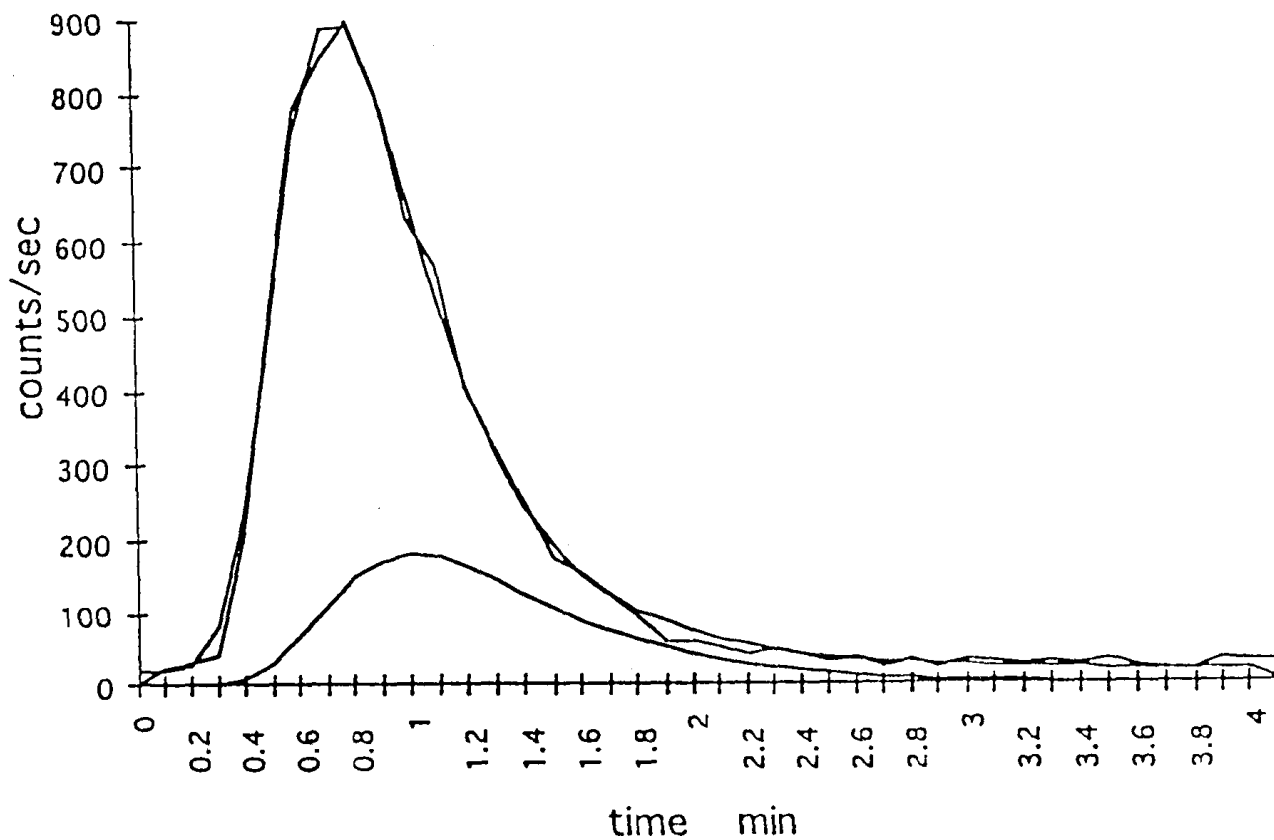
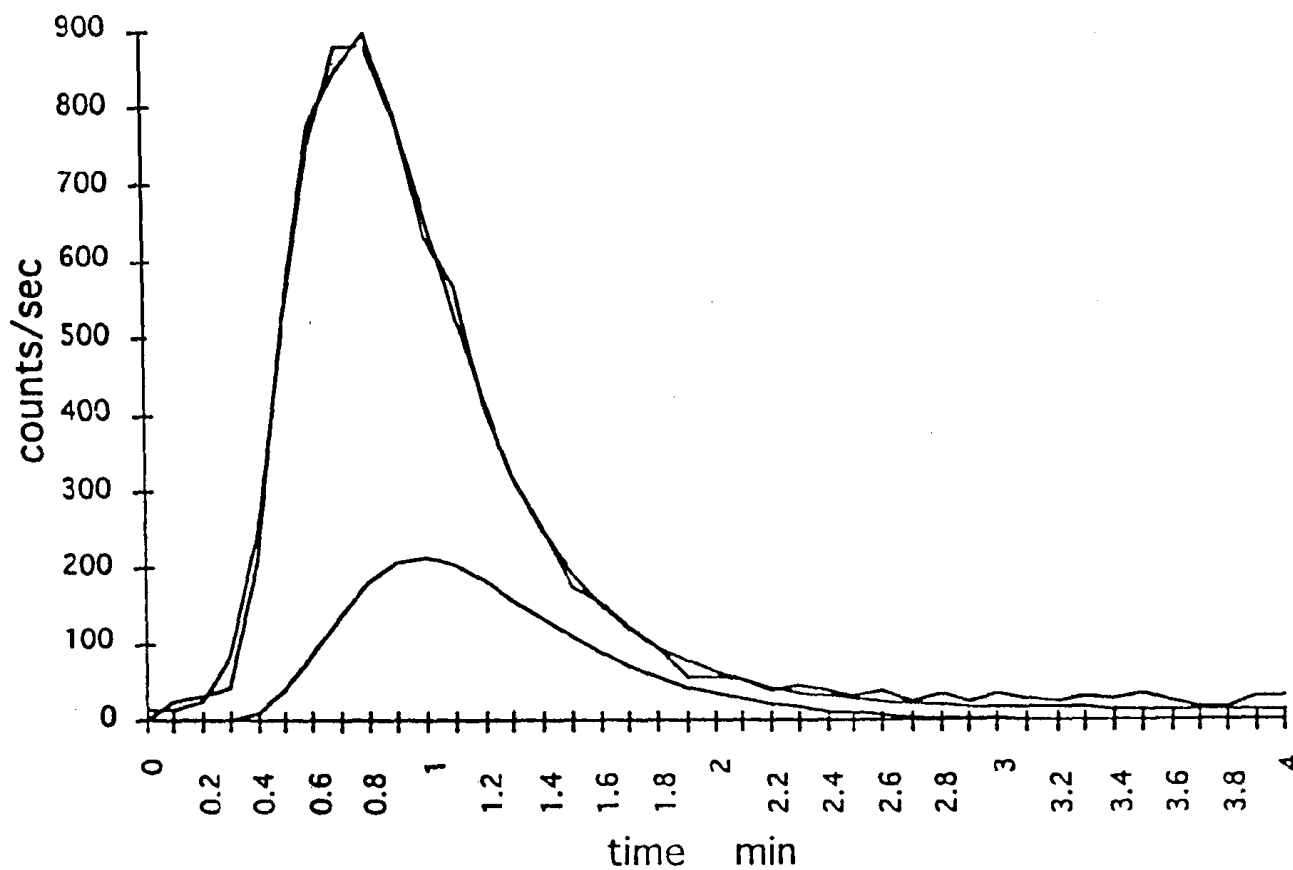


Figure 8 Corrected Vacuum Distillation



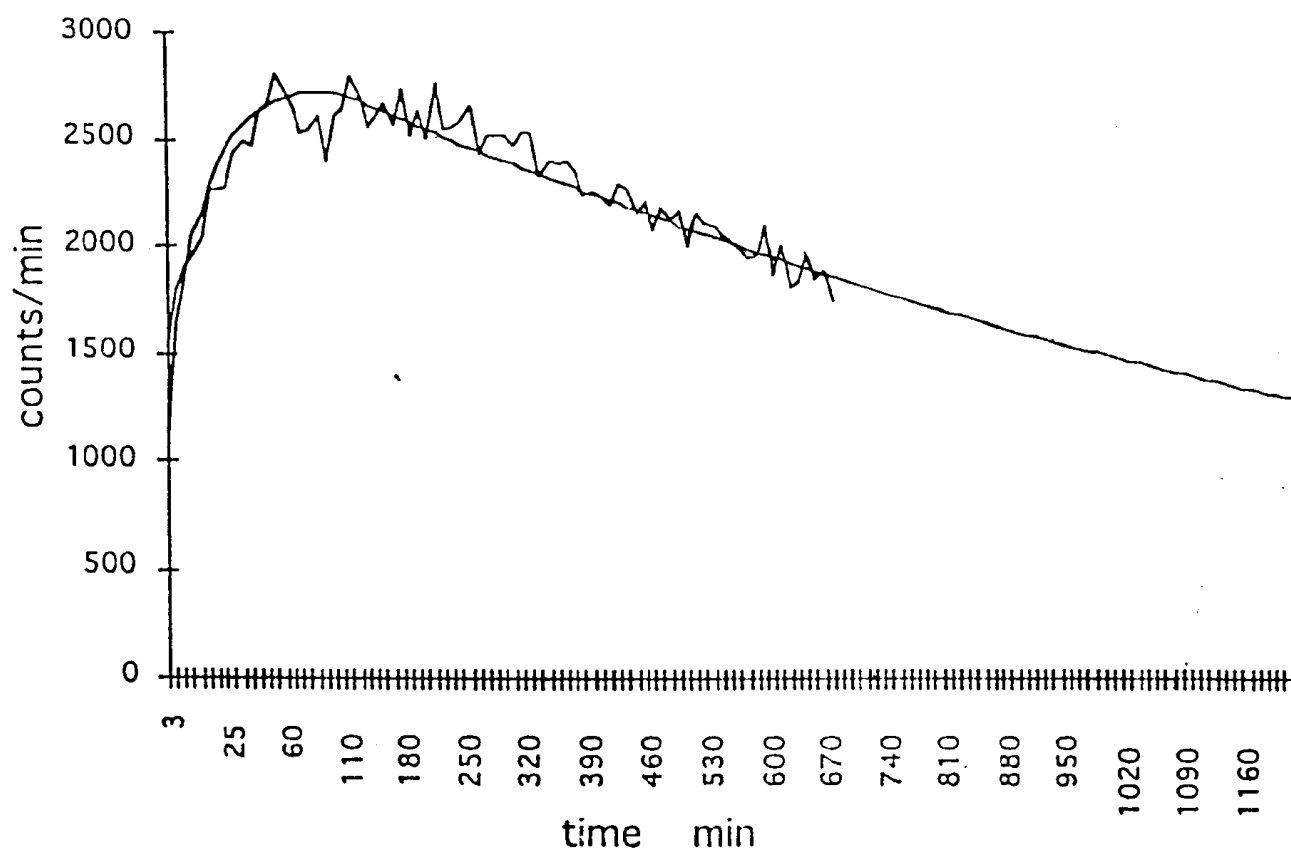
$vg=5.86e-2$ m/s $Peg=15.76$ $eg=0.33$ $kma=2.05e-2$ s $^{-1}$ $H=2.57$
 $vl=1.55e-4$ m/s $Pel=9.92e-2$

Figure 9 First Xenon Tracer Data Fitting Results



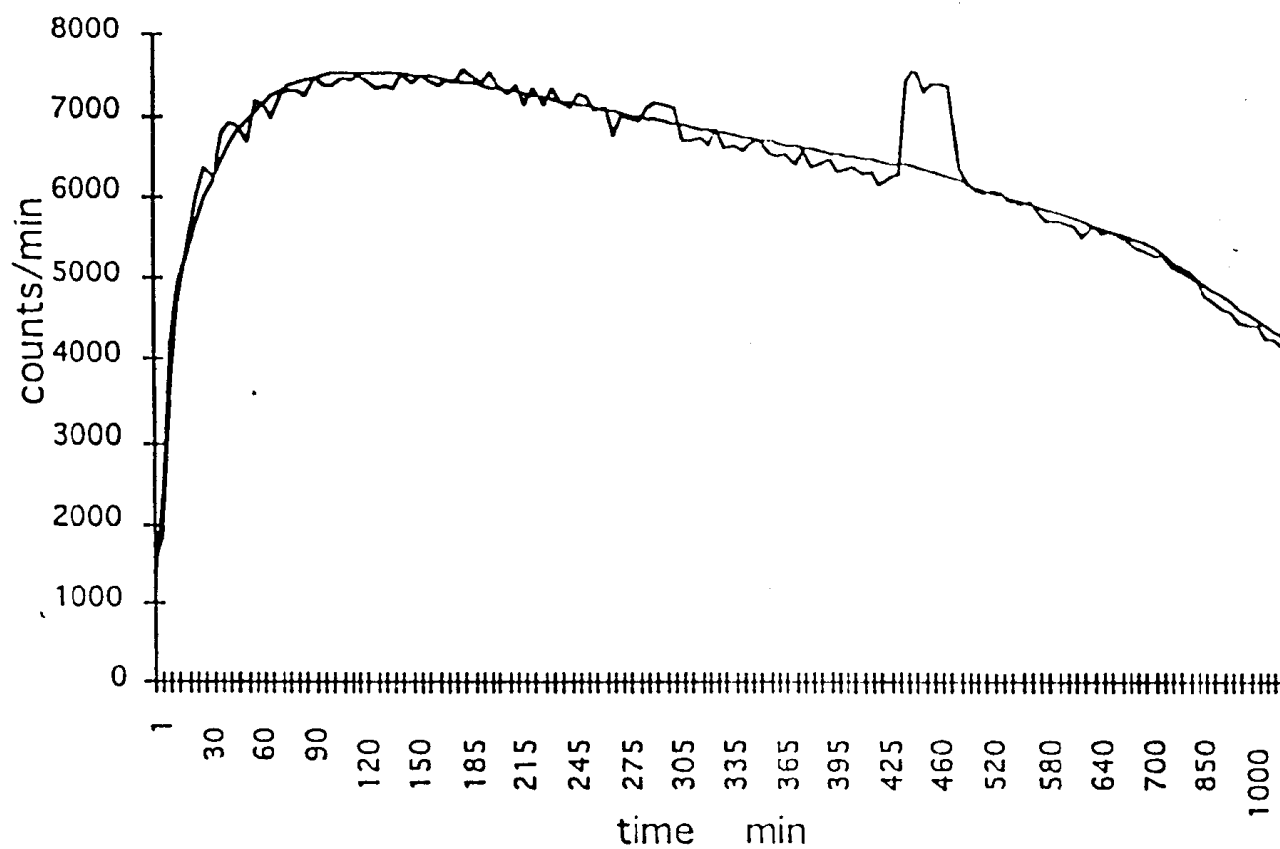
$vg=5.92e-2$ m/s $Peg=15.12$ $eg=0.35$ $kma=2.59e-2$ s $^{-1}$ $H=2.32$
 $vl=1.36e-4$ m/s $Pel=1.49e-1$

Figure 10 Second Xenon tracer Data Fitting Results



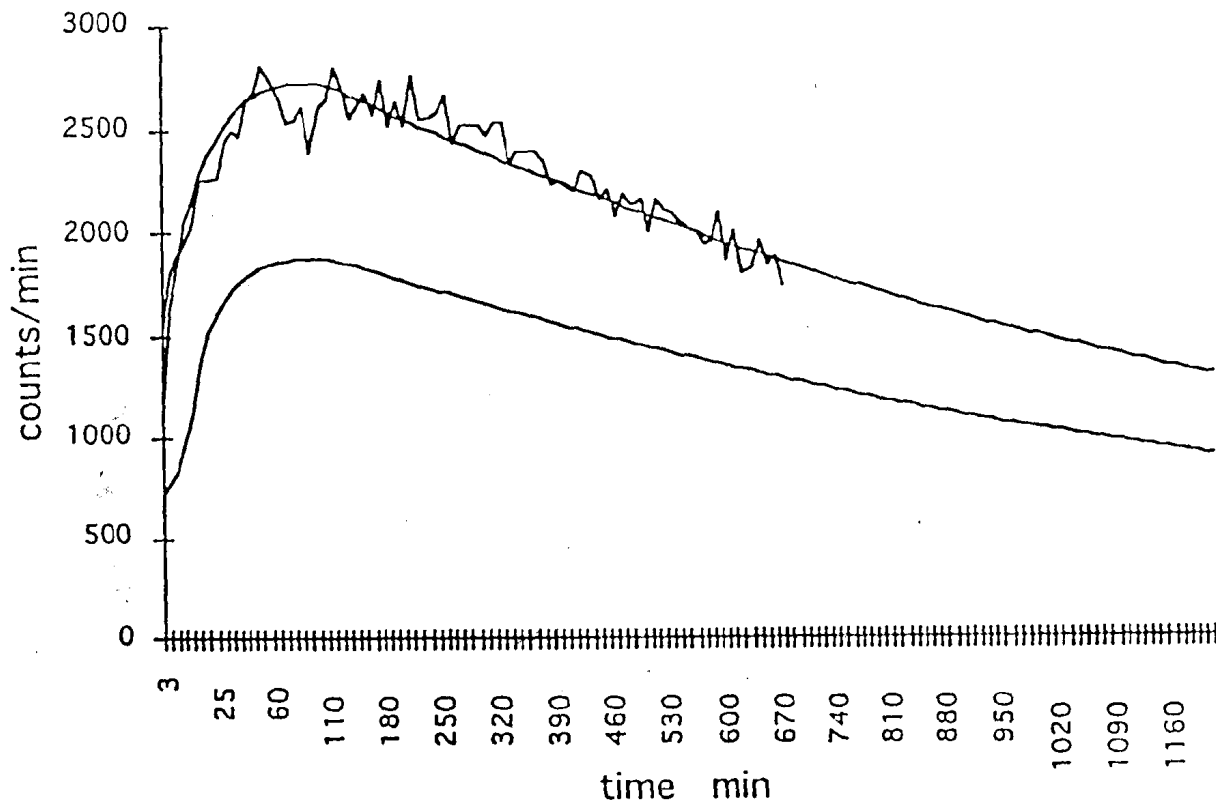
$$v_l = 1.55e-4 \text{ m/s} \quad P_{el} = 9.92e-2$$

Figure 11 First Iodine Tracer Data Fitting Results



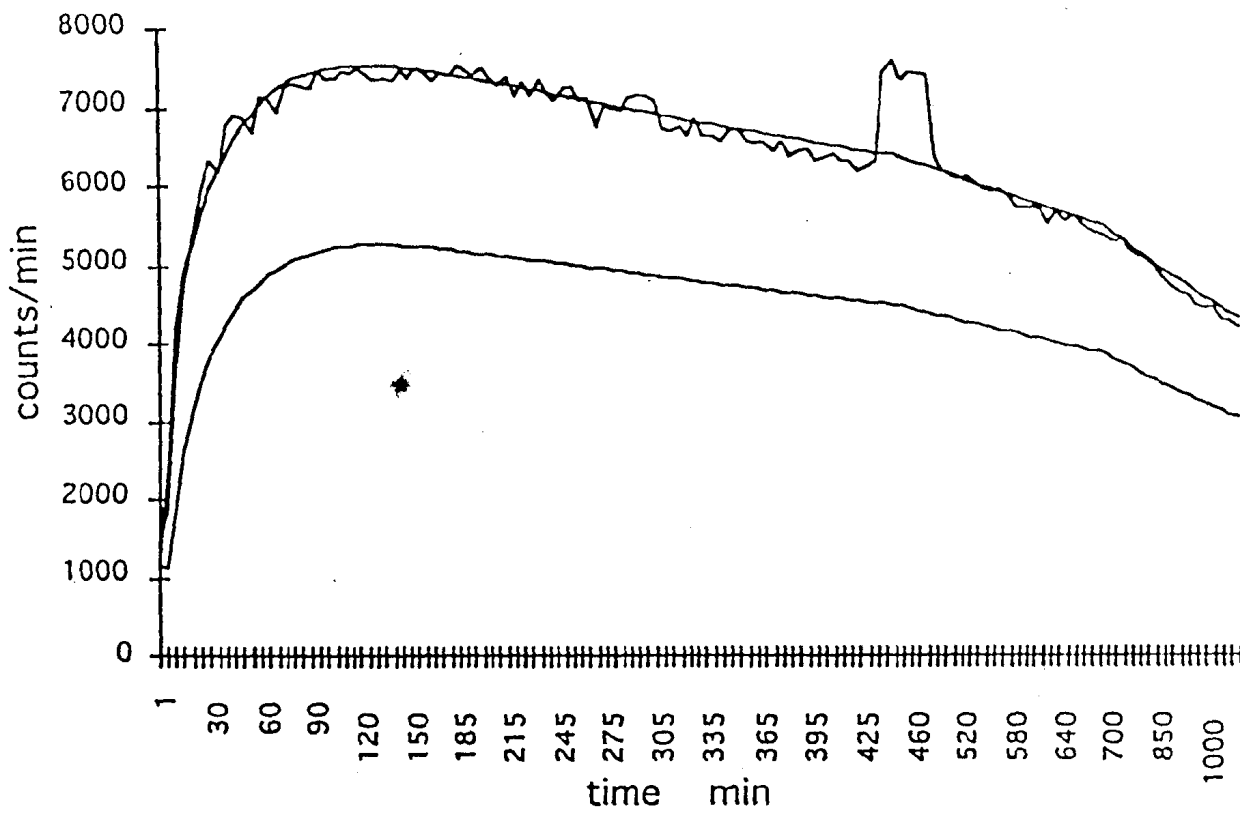
$$v_l = 1.36e-4 \text{ m/s} \quad P_{el} = 1.49e-1$$

Figure 12 Second Iodine Tracer Data Fitting Results



$v_l=1.55e-4$ m/s $P_{el}=9.92e-2$ $c^*/e_l=9.26$ mol/m² $k_a=1.83e-2$ s⁻¹ $K_e=1.52e-3$

Figure 13 the wall adsorption effect for
first 1 tracer test



$v_l=1.36e-4$ m/s $P_{el}=1.49e-1$ $c^*/e_l=9.51$ mol/m² $k_a=1.95e-2$ s⁻¹ $K_e=1.53e-3$

Figure 14 the Wall Adsorption Effect on
Second Iodine Test

'94 国际石油与石油
化工科技研讨会论文

加氢处理催化剂基础研究和开发

罗锡辉 何金海 方维平

(抚顺石油化工研究院)

1994 年 9 月 北京

加氢处理催化剂基础研究和开发

摘 要

本文讨论影响加氢处理催化剂活性的最重要和最起决定性的因素。讨论范围集中于钼(或钨)—镍(或钴)氧化型催化剂。提出了一个模式,用以解释氧化铝及加氢处理催化剂表面的基本特性。制备了一种新型氧化铝,该氧化铝含有较大数量的“原中心”。以这种氧化铝为载体,采用新的制备方法,恰如其分地调变金属—载体之间的相互作用,从而制备了一种新型的加氢处理催化剂。

前 言

1. 氧化铝及加氢处理催化剂的基本特性

(1) 原中心(S I, S II, S III)

表面物理和表面化学研究表明:固体表面在原子水平上是“不均匀”的。可能存在三类称之为“原中心”的表面中心:强中心(S I),相邻原子数目最少;中等强度中心(S II),相邻原子数目多些;弱中心(S III),相邻原子数目最多。不同类型的中心具有不同的化学性质^[1]。

(2) 活性中心前身物(M—S I, M—S II, M—S III)

在催化剂制备过程中,金属可能与载体表面上的原中心(S I, S II, S III)作用并生成金属—载体之间相互作用复合物(MSIC),M—S I, M—S II 和 M—S III (M 代表金属,如 Mo, W 和 Mo—Ni, W—Ni 等)。

(3) 活性中心(Ni—Mo—S, Ni—W—S 等)

前面提到的 M—S I, M—S II, M—S III 是 HDS 和 HDN 催化剂活性中心(Ni—Mo—S, Ni—W—S)的前身物。

2. 加氢处理催化剂设计的基本思路

MSI(金属—载体之间的相互作用)是会影响金属的分散以及表面原子的配位,导致了表面中心上电荷密度的重新分配,从而影响到在该催化体系中所发生的反应的活性、选择性以及反应机理。

在制备加氢处理催化剂时,除了催化剂的孔分布和孔结构应加以考虑之外,以下两个因素是至关重要的:

①载体表面原中心的数目要大;

②金属—载体之间相互作用(MSI)的强弱程度要“恰到好处”

较大的金属分散度来源于载体表面上较大数目的原中心。而恰到好处的 MSI 将使催化剂表面的金属有合适的还原性能,从而保证在催化剂还原以后有良好的金属颗粒度。

由此可见,载体表面上有较大数量的原中心,从而保证活性金属在其表面上有较大的单层分散量,以及恰如其分的 MSI 是改进加氢处理催化剂的关键。

分 析 方 法

1. PASCA(化学分析正电子谱)

PASCA 是一种新近开发的能够表征多相催化剂表面性质的有效手段。它是基于催化剂表面中心与化学探针原子 o—P_s 之间所发生的化学反应^[2,5]。

o—P_s(正电子素)能同其环境物质,例如催化剂表面中心发生化学反应。其反应速度(λ_3)以及反应速度常数(K_1, K_2, K_3)主要取决于活性中心前身物浓度[M—S I], [M—S II], [M—S III]和 MSI 程度

$$\lambda_3 = \lambda_3^0 + K_1[M-S I] + K_2[M-S II] + K_3[M-S III]$$

2. ESCA(x—光电子能谱)

研究者认为,ESCA 技术可提供催化剂表面 MSI 程度及金属分散度等信息。

实验结果

1. Mo、W 在氧化铝表面的分散

由于存在着强相互作用(SMSI), Mo 和 W 能在一定条件下“自发地”分散到 Al_2O_3 或 SiO_2 — Al_2O_3 表面上去。

图 1 是 Mo(A)和 W(B)在一种工业氧化铝表面上分散的 PASCA 结果。当 WO_3 和 MoO_3 以游离态形式出现时, o—P_s 反应速度常数(K_1)很高。而在单层分散情况下, 由于 SMSI, o—P_s 反应速度常数(K_1, K_2, K_3)都很低。有趣的是, 在同一种氧化铝上, MoO_3 和 WO_3 的分散量几乎完全相等, 都在 $5.2\mu\text{mol}/\text{m}^2$ 左右。这表明: 单层分散的 MoO_3 和 WO_3 , 实际上是通过生成 MSIC 而分散在氧化铝表面的原中心上。

这一结论同样为 NiO 在该氧化铝表面的分散所证明。图 1 和表 1 的结果证明: 在单层分散的情况下, W— Al_2O_3 之间的相互作用明显强于 Mo— Al_2O_3 之间的相互作用。

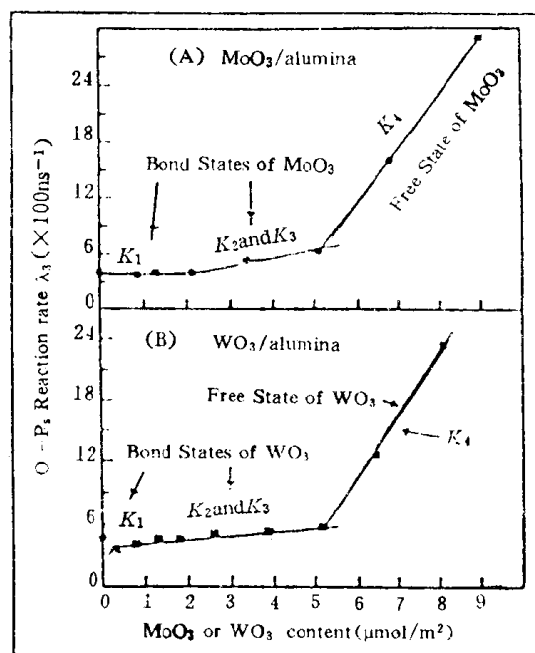


图 1 钼(A)和钨(B)在氧化铝表面的分散

表 1 WO_3 和 MoO_3 在氧化铝表面分散时, 不同状态 $\text{WO}_3, \text{MoO}_3$ 的 o—P_s 反应速度常数

金属	K_1^*	K_2, K_3^*	K_4^*
WO_3	0.6	0.1	2.5
MoO_3	0	0.3	3.7

* $\times 10^9/\text{s}$

2. TiO_2 对 Mo— Al_2O_3 间 MSI 的影响

图 2 是氧化铝中引入不同量(低于或等于最佳量) TiO_2 对 K 值的影响。显然, 适量加入 TiO_2 , 削弱了 Mo— Al_2O_3 之间的 MSI 从而提高催化剂的 HDS 活性。最佳 TiO_2 含量相应于较高的 HDS 活性(见表 2)。

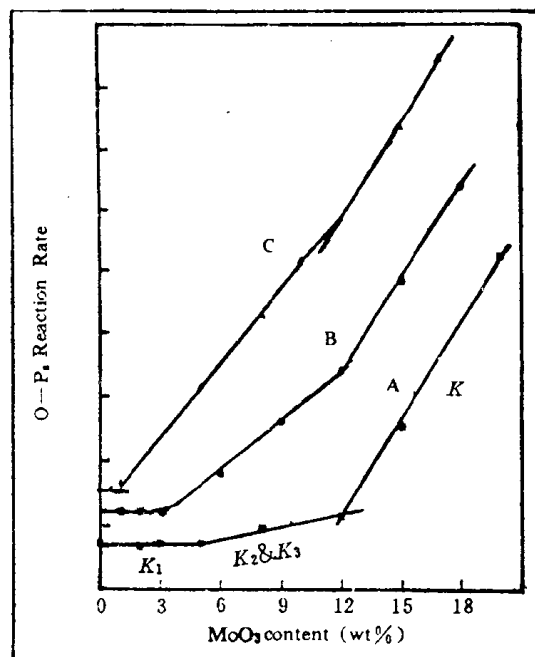


图 2 TiO_2 对 MSI 的影响

表 2 TiO_2 对 K 值和 Mo— $\text{CO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂 HDS 活性影响

载体	K_1 $\times 10^9/\text{s}$	K_2, K_3 $\times 10^9/\text{s}$	HDS 活性 (%)**
A	0	0.3	14.5
Al_2O_3	(5w% MoO_3)	(7w% MoO_3)	
B	0	1.0	26.0
TiO_2 — Al_2O_3	(3w% MoO_3)	(9w% MoO_3)	
C***	0	1.8	36.0
TiO_2 — Al_2O_3	(1w% MoO_3)	(11w% MoO_3)	

* 12W% MoO_3 , 3.5% CoO

** 噻吩转化为苯

*** 最佳含量的 TiO_2

图 2 和表 2 数据表明: 在 o—P_s 反应速度与催化剂 HDS 活性之间, 存在着线性的关系。

3. 含 TiO_2 和 B_2O_3 的 HDN 催化剂 (Mo—Ni/ Al_2O_3)

表 3 结果表明: Mo—Ni/ Al_2O_3 催化剂载体 (Al_2O_3) 中引入 TiO_2 和 B_2O_3 , 增大了 K 值, 即减小了 Mo— Al_2O_3 之间的相互作用。因此, 该催化剂的 HDN 活性明显提高了。