

文章编号: 0253-2409(2006)01-0042-05

## Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 催化剂对 C<sub>4</sub> 单烯烃加氢的催化性能

徐泽辉, 常 慧, 顾超然, 王佩琳

(中国石化上海石油化工股份有限公司 化工研究所, 上海 金山卫 200540)

**摘要:** 利用 XRD、H<sub>2</sub>-TPR 和孔结构的分析对 C<sub>4</sub> 馏分加氢催化剂 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 进行了表征, 在固定床反应器内对催化剂的活性进行了评价, 并对加氢机理进行了讨论。结果表明, 在 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 催化剂表面至少存在两种活性中心, 分别由体相 NiO 和高度分散的 NiO 还原产生。研制的催化剂对 C<sub>4</sub> 馏分加氢具有很高的活性和良好的稳定性, 进口温度 18.6 °C 时就可进行加氢, 属于低温型加氢催化剂。在 C<sub>4</sub> 单烯烃质量分数为 74.85%、加氢压力为 2.0 MPa ~ 2.7 MPa、液时空速为 1.0 h<sup>-1</sup> ~ 2.0 h<sup>-1</sup>、氢油体积比为 300 ~ 450 下, 原料中单烯烃转化率在 98% 以上。催化剂连续运行 342 h, 其活性基本保持不变。

**关键词:** 加氢; 催化剂; 表征; 失活; C<sub>4</sub> 馏分

中图分类号: TE624.9+3 文献标识码: A

## Catalytic activity of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> catalyst for hydrogenation of mono-olefins in C<sub>4</sub> fraction

XU Ze-hui, CHANG Hui, GU Chao-ran, WANG Pei-lin

(SINOPEC, Shanghai Petrochemical Company Limited, Chemical Research Institute, Shanghai 200540, China)

**Abstract:** Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> catalyst for hydrogenation of C<sub>4</sub> fraction was characterized by XRD, H<sub>2</sub>-TPR and pore structure analysis. The hydrogenation conditions and catalytic stability were examined in a fixed-bed reactor and the hydrogenation mechanism of catalyst was also discussed. The H<sub>2</sub>-TPR results indicated that at least two kinds of active centers were produced on the surface of catalyst by reduction of crystallite NiO and commendable disperse NiO, respectively. Compared with other catalysts, the inlet temperature of this catalyst 18.6 °C was far lower than the reported temperature 180 °C ~ 200 °C. So the Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> catalyst is a kind of low temperature hydrogenation catalyst. The conversions of mono-olefins in C<sub>4</sub> fraction was over 98% at 2.0 MPa ~ 2.7 MPa when the mass fraction of mono-olefins in C<sub>4</sub> fraction was 74.85%, the reaction temperature was 15 °C ~ 25 °C, the volume space-time velocity was 1.0 h<sup>-1</sup> ~ 2.0 h<sup>-1</sup>, and the volume ratio of H<sub>2</sub> to light C<sub>4</sub> was 300 ~ 450. With the application of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> catalyst, 342 h stability test shows that the catalyst has relatively high activity and excellent stability with promising prospects for industrial application.

**Key words:** hydrogenation; catalyst; characterization; C<sub>4</sub> fraction; mono-olefin

C<sub>4</sub> 馏分是乙烯生产的副产品, 其收率与裂解原料的组成和裂解苛刻度有关, 通常为裂解原料质量的 10% ~ 20%。C<sub>4</sub> 馏分中富含正丁烯、异丁烯、正丁烷和 1,3-丁二烯, 其中的 1,3-丁二烯在工业上通过抽提从 C<sub>4</sub> 馏分中分离<sup>[1]</sup>, 异丁烯则在强酸性树脂催化剂作用下与甲醇转化为高辛烷值汽油添加剂 MTBE<sup>[2]</sup>, 剩余的 C<sub>4</sub> 馏分目前一般作为燃料使用。

近年来, 随着乙烯工业的快速发展, 大量用作燃料的 C<sub>4</sub> 馏分的高附加值利用已成为亟待解决的问题。将分出 1,3-丁二烯和异丁烯后的 C<sub>4</sub> 馏分加氢可以生产 C<sub>4</sub> 烷烃, 这种烷烃既可以作为增加乙烯、丙烯收率的优质乙烯裂解原料, 也可将其中 5% 左右的异丁烷分离后获得正丁烷, 进而经氧化生产顺

酐, 目前, 这一方法已占主导地位, 约占顺酐生产能力的 80%<sup>[3,4]</sup>, 由此可见, C<sub>4</sub> 馏分的全加氢是提高其化工利用率的有效途径之一。

李维彬等<sup>[5]</sup>采用 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂进行了 C<sub>4</sub> 馏分的加氢, 为了使单烯烃的质量分数降至 1% 以下, 加氢温度要求控制在 180 °C ~ 200 °C。田鹏程等<sup>[6]</sup>报道了使用选择性加氢与加氢精制催化剂组合的催化剂, 对 C<sub>4</sub> 馏分进行加氢。本文针对这些催化体系的加氢条件过于苛刻的问题, 开发了低温型高镍 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> C<sub>4</sub> 馏分加氢催化剂。

### 1 实验部分

**1.1 原料** 实验所用 C<sub>4</sub> 原料来源于上海石油化工股份公司炼化部 1-丁烯生产装置, 其组成见表 1。

表 1 加氢原料 C<sub>4</sub> 馏分的组成Table 1 The composition of light C<sub>4</sub> fraction

Compounds	w / %
Σ C <sub>3</sub>	0.76
iso -Butane	5.82
1-Butene	50.26
n -Butane	14.77
trans -2-Butene	17.36
cis -2-Butene	11.03

硝酸镍和氢氧化铝,化学纯;硅溶胶,质量分数为 35%,广州硅溶胶厂生产。

**1.2 催化剂的制备** 催化剂采用共沉淀方法制备<sup>[7]</sup>。将定量的硅溶胶和氢氧化铝在 pH 为 6 时调制均匀,充分搅拌下滴加一定量的 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 水溶液,混合均匀后升至 60 °C ~ 80 °C 将其中水分赶出,在物料黏度达到要求后送入挤条机成型,120 °C 烘干,450 °C 焙烧 4 h。成型的催化剂 NiO 质量分数为 65%, SiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 质量分数分别为 27% 和 8%。

**1.3 样品的表征** XRD 分析在 Rigaku D/max 2500pcx 型 X 射线衍射仪测定(Cu 靶, Kα 辐射,管电压 40 kV,管电流 100 mA)。H<sub>2</sub>-TPR 实验在自制化学吸附仪上进行,将干燥的试样 1 g 装入 U 型试样管,氮气吹扫 30 min,切换成 H<sub>2</sub>,以 10 °C/min 的速率升至 470 °C,出口处经 TCD 检测氢气消耗量。比表面积、孔体积和孔径分布在 TriStar-3000 型吸附仪测定。

**1.4 催化剂性能评价** 在绝热小型加氢反应装置上进行 C<sub>4</sub> 加氢反应的评价。催化剂用量 30 mL,使用前,在 420 °C ~ 430 °C 氢气活化 6 h。C<sub>4</sub> 原料计量后用泵以设定的速率与计量后的氢气混合,进入催化剂床层,催化剂床层的进口、中部和出口分别装有测温热电偶,加氢后气态物料和未反应的氢气减压后分别进入湿式气表计量后排空和连接色谱进样器的六通阀。原料和产物分析在 HP4890 色谱仪分析上进行(FID, HP-1 型玻璃毛细管柱,50 m × 0.52 μm × 0.32 mm)检测器和进样器温度 200 °C,柱恒温 35 °C。

## 2 结果与讨论

**2.1 C<sub>4</sub> 馏分加氢过程的分析** 除了催化剂的性能和加氢条件外,C<sub>4</sub> 馏分加氢时,最重要的影响因素是加氢反应热。反应热的及时移出对加氢过程的可调性和催化剂的活性稳定性至关重要。根据原料的组成、加氢产品的要求和加氢催化剂的特点,利用

Aspen 软件就反应放热情况和物料各组分的状态进行了计算。

加氢原料在反应温度饱和蒸气压计算数据见图 1。由图 1 可知,加氢 100 °C,系统压力 ≥ 1.63 MPa 时,加氢原料呈液态,此时 C<sub>4</sub> 馏分的加氢为气-液-固三相模式,但如果催化剂床层温度超过 110 °C,加氢物料中易挥发组分会发生相变,加氢模式与三相滴流床不同。反应压力 2.0 MPa 时,原料和加氢后物料的平均热容为 187.95 J/mol。加氢后烯烃转化率 100% 时,原料中烯烃的质量分数与催化剂床层温升关系为  $\Delta t = 632.71 w + 6.0856$  °C,其中  $w$  为烯烃的质量分数(%)。

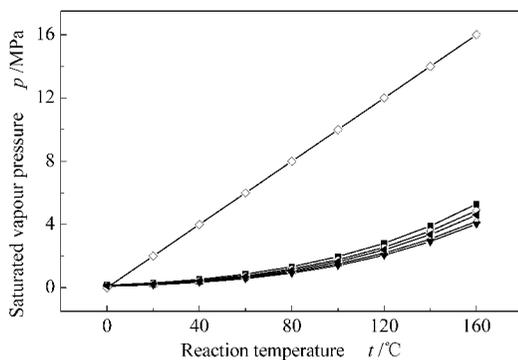


图 1 加氢混合物的饱和蒸气压与加氢温度的关系

Figure 1 Saturated vapour pressure of hydrogenation mixture vs reaction temperature

■ iso-butane ; ○ 1-butene ; △ n-butane ; ▼ cis-2-butene ;  
◇ trans-2-butene ; ◀ mixture

## 2.2 催化剂的表征

**2.2.1 催化剂表面组成** 图 2 为催化剂样品的 XRD 谱。由图 2 可见,XRD 谱图只有非晶态的 SiO<sub>2</sub> 弥散峰和 NiO 物相的特征峰,没有观察到 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和硅铝酸镍的衍射峰。这说明催化剂通过 450 °C 下较长时间的焙烧,没有发生固相化学反应。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 以高

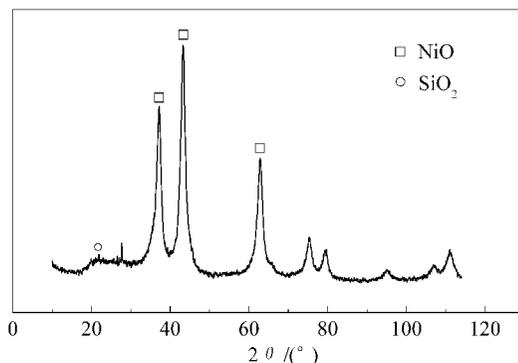


图 2 样品的 XRD 图谱

Figure 2 XRD patterns of catalyst sample

分散无定型粒子形态存在,可能高度分散在 NiO 的晶格中。

2.2.2 催化剂  $H_2$ -TPR 的测定 图3是催化剂样品的  $H_2$ -TPR 谱图。从图3可见峰(I)起始还原温度为 157 °C 峰值温度是 234 °C 终点温度 297 °C 峰(II)的三个特征温度分别为 305 °C、362 °C 和 420 °C,而峰(III)的起始温度为 450 °C 这三个还原峰的存在说明在催化剂表面有三种状态不同的镍物种存在。峰(I)可归属于与体相 NiO 性质基本相同的 NiO 还原峰,由于这部分 NiO 与载体间没有相互作用,易被还原,故其还原温度较低。峰(II)对应于 NiO 与载体具有强的相互作用,以高分散无定形存在在催化剂表面的 NiO 还原峰。而峰(III)则可归属于催化剂前驱体在高温焙烧时位于催化剂体内 NiO 还原峰,由于  $C_4$  馏分进行加氢时,催化剂的还原温度为 430 °C,故这部分镍物种虽然对于提高催化剂的强度有利,但并非加氢活性位。显然只有峰(I)和峰(II)对应的两种镍物种是加氢活性位的前驱体。这两种活性位的加氢活性,由于还原温度不同,同样有较大差异。234 °C 还原产生的镍原子簇,可能只对一些从结构上来说更易进行加氢物质的活性位(如炔烃和双烯烃等),具体到  $C_4$  馏分的加氢,在一定的条件下,它可能只催化 1-丁烯加氢,而对 2-丁烯没有活性,而 362 °C 还原产生的镍原子簇,在与载体的强相互作用下,对 1-丁烯和 2-丁烯都有加氢活性。由此可以推断,催化剂活性降低时,首先是活性高的催化性能降低,即对 2-丁烯加氢活性下降,而对 1-丁烯仍具有较好的加氢活性。在文献[8]报道的轻质  $C_5$  加氢中,当  $Ni/Al_2O_3-SiO_2$  催化剂被部分无机硫毒化时,催化剂的单烯烃加氢转化率下降,但炔烃和双烯烃转化率还保持在 100%,这也说明催化剂两种活性位的加氢活性不同<sup>[9]</sup>。

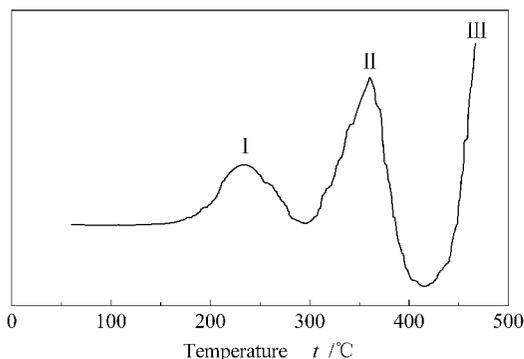


图3 催化剂  $NiO/Al_2O_3-SiO_2$  的  $H_2$ -TPR 谱图

Figure 3  $H_2$ -TPR spectrum of  $NiO/Al_2O_3-SiO_2$  catalyst

2.2.3 催化剂孔结构的分析 表2为催化剂样品的孔结构测试结果。由表2可知,催化剂中  $>7$  nm 的大孔所占分数最大,达到 73.91%。

表2 催化剂样品的孔结构

Table 2 Pore structure of the catalyst sample

Sample	A / $m^2 \cdot g^{-1}$	v / $mL \cdot g^{-1}$	Pore size distribution / %		
			<4 nm	4 nm ~ 7 nm	>7 nm
Fresh catalyst	92.4	0.20	13.35	12.74	73.91

## 2.3 催化剂的活性评价

2.3.1 反应压力对  $C_4$  馏分加氢的影响  $C_4$  馏分加氢时,反应压力不但与加氢原料和产物中各组分的状态有关,而且对加氢速率有较大的影响。由于  $C_4$  馏分加氢为分子数减少的过程,故升高压力对加氢有利。在进口 20 °C、空速  $2.0 h^{-1}$ 、氢油体积比 450 下,考察了系统压力对加氢的影响,结果见图4。

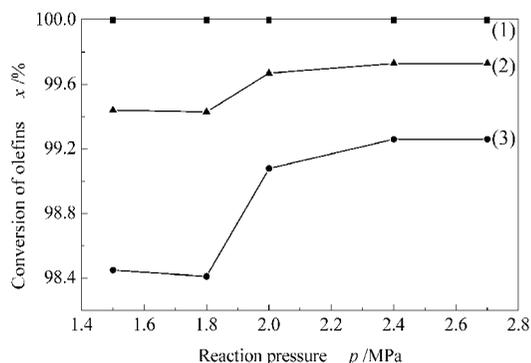


图4 反应压力对烯烃转化率的影响

Figure 4 Effect of pressure on conversion of olefins

(1) 1-butene; (2) weighted average of olefins;  
(3) 2-butene

由于 1-丁烯和 2-丁烯的加氢活性不同,在使用  $Ni/Al_2O_3-SiO_2$  催化剂进行加氢时,其加氢速率对系统压力的敏感性也有所不同。从图4可见,2-丁烯转化率随加氢压力的增加而上升,当达到 2.0 MPa 时,压力继续提高对其转化率影响不大,而 1-丁烯的加氢当压力在 1.5 MPa ~ 2.7 MPa,加氢速率基本不变,这一现象表明,1-丁烯和 2-丁烯的加氢在上述条件下微观过程可能不同。

2.3.2 空速对  $C_4$  馏分加氢的影响 在进口 20 °C、系统压力 2.0 MPa 和氢油体积比 450 下,考察空速对加氢反应的影响,结果见图5。

从图5可见,进料体积空速对烯烃转化率影响的拐点出现在  $2.0 h^{-1}$  附近,当空速  $\leq 2.0 h^{-1}$  时,丁烯的转化率基本保持稳定,而超过  $2.0 h^{-1}$  时,由于

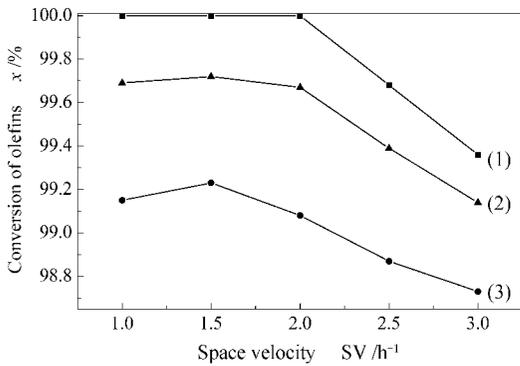


图 5 空速对烯烃转化率的影响

Figure 5 Effect of space velocity on conversion of olefins

(1) 1-butene ; (2) weighted average of olefins ;  
(3) 2-butene

停留时间减短, 烯烃的转化率不断降低。

2.3.3 氢油体积比对 C<sub>4</sub> 馏分加氢的影响 催化剂表面吸附的氢浓度呈动态平衡, 一方面吸附氢参与加氢反应, 而溶解氢又不断在催化剂表面吸附离解, 故只需保持合适的氢油体积比, 满足加氢的需要即可。图 6 是在进口温度 20 °C、空速 2.0 h<sup>-1</sup>、系统压力 2.0 MPa 时, 氢油体积比的变化对加氢反应的影响结果。

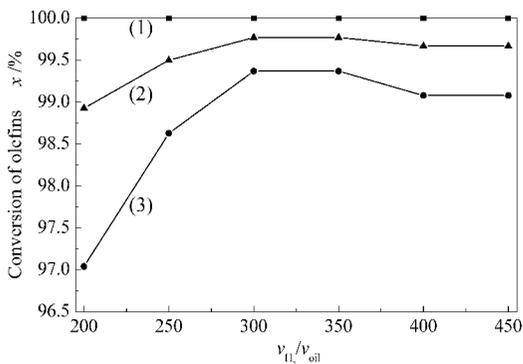


图 6 氢油体积比对烯烃转化率的影响

Figure 6 Effect of  $v_{H_2}/v_{oil}$  on conversion of olefins

(1) 1-butene ; (2) weighted average of olefins ;  
(3) 2-butene

2.3.4 催化剂的活性稳定性实验 为了考察加氢催化剂的活性稳定性, 在固定床反应器内对催化剂的寿命进行了 342 h 的评价。运行期间进料 10 °C ~ 25 °C、空速 2.0 h<sup>-1</sup>、氢油体积比 300、系统压力 2.0 MPa, 结果见图 7。

从图 7 中可以看出, 催化剂经 342 h 运行后, 催化剂的活性基本保持不变, 1-丁烯的转化率为 100%、2-丁烯的转化率为 98% 以上, 加氢产物中烷烃质量分数稳定地保持在 99% 以上, 单烯质量分数

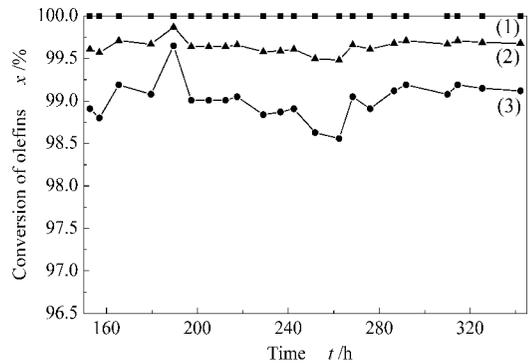


图 7 催化剂的活性稳定性实验

Figure 7 The catalyst active stability

(1) 1-butene ; (2) weighted average of olefins ;  
(3) 2-butene

在 0.5% 以下。

图 8 是运行 342 h, 催化剂床层进口温度和温升的测定数据, 平均值为 100.6 °C 和 18.6 °C。与文献 [5] 报道的低镍 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂比较, Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 催化剂在进口温度 18.6 °C 时就可进行加氢, 明显低于文献的 180 °C ~ 200 °C。加氢释放的热量使催化剂床层温度升高, 更有利于单烯烃的转化, 而且这样的温度分布可有效地抑制聚合副反应, 减少催化剂表面聚合物的生成量, 延长催化剂的寿命。

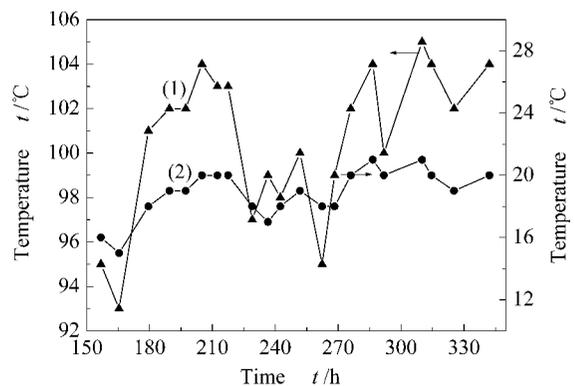


图 8 催化剂床层温度

Figure 8 The temperature of catalyst bed

(1) inlet temperature of catalyst bed ;  
(2)  $\Delta t$  of catalyst-bed

2.3.5 单烯烃的加氢机理 C<sub>4</sub> 单烯烃加氢时发现, 1-丁烯加氢速率与系统压力及氢油体积比的关系与 2-丁烯不同, 尽管原料中 1-丁烯质量分数高达 50.26%, 明显高于 2-丁烯的 28.39%, 但当加氢在一定系统压力和氢油体积比下进行, 系统压力和氢油体积比对 1-丁烯转化率影响极小; 而 2-丁烯的加氢速率与系统压力和氢油体积比有关, 提高系统压力或增大氢油体积比可以明显提高加氢速率, 说

明1-丁烯和2-丁烯不同的加氢机理。从催化剂  $H_2$ -TPR 测定结果来看,在  $Ni/Al_2O_3-SiO_2$  表面存在两种活性位,而不同的活性位对烯烃的加氢机理也不一样。单烯烃加氢主要有两种机理,一种是烯烃加氢时,烯烃优先经由化学吸附形成表面中间产物,再与气相中的氢气反应,加氢过程与一些双烯烃选择加氢类似<sup>[10]</sup>,为 Rideal-Eley 机理见图9;第二种加氢按 Horiuti-Polaryi 机理进行见图10,决定步骤为氢分子在活性位发生化学吸附( $\Delta H_a = 125 \text{ kJ/mol}$ )。通过比较可以发现1-丁烯加氢符合 Rideal-Eley 机理特征,反应的控制步骤为烯烃在催化剂表面的化学吸附,与 Lylykangas 等<sup>[11]</sup>使用  $Ni/Al_2O_3$  进行的 2-*n*-四甲基-1-丁烯加氢动力学研究结果基本一致,而2-丁烯加氢更接近 Horiuti-Polaryi 机理。由于1-丁烯反应活性较高,它可以在催化剂表面两种活性位上发生加氢,而2-丁烯显然在活性更高的活性位上方可进行加氢。因此从催化剂制备角度来说,在镍负载量相同的情况下,应通过选用合适的载体和制备工艺,使催化剂表面活性镍物种大部分来源

于与载体间具有强相互作用的含镍前驱体,这样既可抑制副反应和结焦,还可提高催化剂的活性。

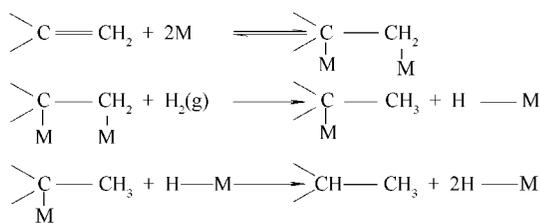


图9 Rideal-Eley 加氢机理

Figure 9 The Rideal-Eley mechanism

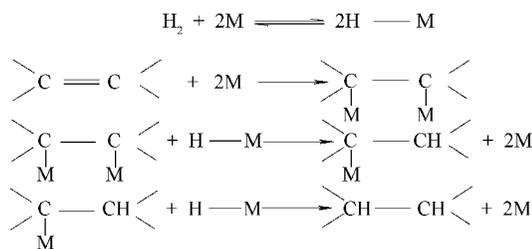


图10 Horiuti-Polaryi 加氢机理

Figure 10 The Horiuti-Polaryi mechanism

#### 参考文献:

- [1] 李明辉. 碳四烃的综合利用[J]. 石油化工, 2003, 32(9): 808-814. (LI Ming-hui. Comprehensive utilization of  $C_4$  hydrocarbon[J]. Petrochemical Technology, 2003, 32(9): 808-814. )
- [2] ALI M A, BRISDON B, THOMAS W J. Synthesis, characterization and catalytic activity of ZSM-5 zeolites having variable silicon-to-aluminum ratios[J]. Appl Catal A, 2004, 252(1): 149-162.
- [3] GOVENDER N, FRIEDRICH H B, van VUUREN M J. Controlling factors in the selective conversion of *n*-butane over promoted VPO catalysts at low temperature[J]. Catal Today, 2004, 97(4): 315-324.
- [4] WANG X, XU L, CHEN X, JI W, YAN Q, CHEN Y. Novel modifications in preparing vanadium phosphorus oxides and their applications for partial oxidation of *n*-butane[J]. J Mol Catal A, 2003, 206(1-2): 261-268.
- [5] 李维彬, 郭立艳, 杨世成, 陈广文. 炼油厂  $C_4$  馏分加氢生产优质蒸汽裂解料的研究[J]. 石油炼制与化工, 2002, 33(4): 21-24. (LI Wei-bin, GUO Li-yan, YANG Shi-cheng, CHEN Guang-wen. Hydrogenation of refinery  $C_4$  fractions for steam cracking feedstock[J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2002, 33(4): 21-24. )
- [6] 田鹏程, 屈锦华, 戴立顺, 高晓冬.  $C_4$  烯烃加氢生产乙烯料的研究[J]. 石化技术与应用, 2004, 22(5): 334-336. (TIAN Peng-cheng, QU Jin-hua, DAI Li-shung, GAO Xiao-dong. Hydrogenation of  $C_4$  olefins for steam cracking feedstock[J]. Petrochemical Technology & Application, 2004, 22(5): 334-336. )
- [7] GUIMON C, AUROUX A, ROMERO E, MONZON A. Acetylene hydrogenation over Ni-Si-Al mixed oxides prepared by sol-gel technique[J]. Appl Catal A, 2003, 251(1): 199-214.
- [8] 徐泽辉, 郭世卓, 顾超然, 高进, 谢家明, 王佩琳.  $Ni/Al_2O_3-SiO_2$  催化剂对轻质  $C_5$  馏分加氢的催化性能[J]. 催化学报, 2004, 25(11): 897-902. (XU Ze-hui, GUO Shi-zhuo, GU Chao-ran, GAO Jin, XIE Jia-ming, WANG Pei-lin. Catalytic activity of  $Ni/Al_2O_3-SiO_2$  catalyst for hydrogenation of light  $C_5$  fraction[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2004, 25(11): 897-902. )
- [9] 刘迎新, 陈吉祥, 张继炎.  $Ni/SiO_2$  催化剂上间二硝基苯液相加氢制间苯二胺[J]. 催化学报, 2003, 24(3): 224-228. (LIU Ying-xin, CHEN Ji-xiang, ZHANG Ji-yan. Liquid-phase hydrogenation of *m*-dinitrobenzene to *m*-phenylenediamine over silica-supported nickel catalysts[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2003, 24(3): 224-228. )
- [10] WANG W J, QIAO M H, Yang J, XIE S H, DENG J F. Selective hydrogenation of cyclopentadiene to cyclopentene over an amorphous  $NiB/SiO_2$  catalysts[J]. Appl Catal A, 1997, 163: 101-109.
- [11] LYLKANGAS M S, RAUTANEN P A, KRAUSE A O I. Liquid-phase hydrogenation kinetics of isooctenes on  $Ni/Al_2O_3$ [J]. AIChE J, 2003, 49(6): 1508-1515.