



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 119034758 B

(45) 授权公告日 2025. 05. 13

(21) 申请号 202411156440.6

B01D 53/86 (2006.01)

(22) 申请日 2024.08.21

B01D 53/56 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

B01J 37/02 (2006.01)

申请公布号 CN 119034758 A

B01J 33/00 (2006.01)

(43) 申请公布日 2024.11.29

(56) 对比文件

(73) 专利权人 青岛康洁聚能科技有限公司

CN 102716736 A, 2012.10.10

地址 266000 山东省青岛市黄岛区江山南

CN 104588059 A, 2015.05.06

路116号4栋1806室

审查员 罗永霞

专利权人 中国石油大学(华东)

(72) 发明人 杨朝湖 苏建明 陈小博 杨传乐

戚甫庆 杨朝合

(74) 专利代理机构 山东重诺律师事务所 37228

专利代理师 孙玮

(51) Int. Cl.

B01J 23/889 (2006.01)

权利要求书1页 说明书8页

(54) 发明名称

抗垢除氮催化助剂

(57) 摘要

本发明公开了一种抗垢除氮催化助剂,属于催化剂技术领域,旨在提高催化裂化(FCC)过程中的催化剂再生效率和烟气净化性能。通过特殊的载体预处理和活性组分负载技术,结合复合功能剂的引入,与现有技术相比,本助剂能显著提高烟机的抗结垢能力和除氮效率。在催化裂化再生器中使用该助剂,不仅能降低烟气中的污染物排放,保护环境,还能延长催化剂的使用寿命,提高炼油过程的经济性和环保性。本发明的助剂制备方法科学、成本效益高,对推动炼油行业的绿色发展具有重要的应用。

1. 一种抗垢除氮催化助剂的制备方法,其特征在于,方法如下:

步骤1、载体预处理:使用4~6mol/L硝酸溶液对氧化铝材料进行浸泡处理2~4小时,然后对氧化铝进行焙烧,得到预处理载体;

步骤2、活性组分的负载:利用溶液浸渍法将铈盐、镧盐、锰盐、钴盐、铁盐、镍盐、铋盐、锌盐、钛盐、锆盐加入到水中,用磁力搅拌器搅拌5~10分钟,使之完全溶解,得到盐溶液;将步骤1得到的预处理载体浸渍于盐溶液中,静置20~40分钟,于60~80°C下干燥5~10小时,加入功能剂混合均匀,再放入马弗炉中焙烧,自然冷却后即得到抗垢除氮催化助剂;

所述步骤2中各物质的重量份数为7~9份铈盐、2~4份镧盐、1~2份锰盐、0.5~2份钴盐、3~5份铁盐、0.2~1份镍盐、0.5~1份铋盐、5~7份锌盐、4~6份钛盐、3~5份锆盐、180~220份水、30~50份步骤1得到的预处理载体、5~7份功能剂;

所述功能剂的制备方法如下,以重量份计:

将25~35份钛酸异丙酯和80~120份无水乙醇,混合均匀,得到混合液;将2~4份活性炭煅烧,然后室温放置0.5~2天后与25~35份水均匀混合形成分散溶液;控制温度为60~70°C,将3~5份4~6wt%十二烷基硫酸铵水溶液和分散溶液分别在200~400rpm搅拌下以4~6mL/min速度滴加到混合液中,用稀盐酸调节pH;向反应体系中加入1~3份氯化铟、4~6份氯化锆,同时滴加氢氧化钠水溶液,滴加后继续搅拌0.5~2小时,收集固体,将固体用水和无水乙醇分别洗涤1~3次,然后在50~70°C烘箱中干燥20~40小时,粉碎过200~500目筛,得到功能剂。

2. 如权利要求1所述的抗垢除氮催化助剂的制备方法,其特征在于,所述铈盐为硝酸铈;所述镧盐为硝酸镧;所述锰盐为硫酸锰、高锰酸钾、氯化锰或硝酸锰中的至少一种;所述钴盐为硝酸钴;所述铁盐为硝酸铁、草酸铁、醋酸铁或氯化铁中的至少一种;所述镍盐为硝酸镍、醋酸镍中的至少一种;所述铋盐为五水合硝酸铋;所述锌盐为醋酸锌、硝酸锌或硫酸锌中的至少一种;所述钛盐为硫酸氧钛、四氯化钛中的至少一种;所述锆盐为氧氯化锆、硝酸锆、硫酸锆中的至少一种。

3. 如权利要求1所述的抗垢除氮催化助剂的制备方法,其特征在于,所述步骤1中焙烧温度为500~700°C,时间为2~5小时。

4. 如权利要求1所述的抗垢除氮催化助剂的制备方法,其特征在于,所述步骤2中焙烧温度为500~700°C,焙烧时间4~8小时。

5. 如权利要求1所述的抗垢除氮催化助剂的制备方法,其特征在于,所述煅烧是在600~900°C下氮气氛围中煅烧1~2小时。

6. 如权利要求1所述的抗垢除氮催化助剂的制备方法,其特征在于,所述用稀盐酸调节pH是采用0.5~1mol/L稀盐酸调节pH至1~3。

7. 如权利要求1所述的抗垢除氮催化助剂的制备方法,其特征在于,所述滴加氢氧化钠水溶液是滴加1~3mol/L氢氧化钠水溶液,滴加到pH为12~13。

8. 一种抗垢除氮催化助剂,其特征在于,采用如权利要求1~7任一项所述制备方法制备而成。

抗垢除氮催化助剂

技术领域

[0001] 本发明涉及催化剂技术领域,尤其涉及一种抗垢除氮催化助剂。

背景技术

[0002] 催化裂化(FCC)作为石油炼制过程中的一项核心工艺,对重质油进行轻质化处理,生产出高附加值的液化石油气、汽油、柴油等产品。该技术在全球炼油工业中占据重要地位,是提高原油加工深度和轻质油收率的关键技术。FCC过程中,原料油在催化剂的作用下发生裂化反应,同时生成一定量的焦炭,这些焦炭会覆盖在催化剂表面,降低催化剂的活性和选择性。因此,FCC装置的运行效率和环保性能在很大程度上取决于催化剂的性能和再生效率。

[0003] 在FCC工艺中,反应-再生系统是核心组成部分,包括原料油与催化剂的反应过程、油气与催化剂的分离过程、催化剂的烧焦再生过程,以及烧焦产生的热量及烟气的处理过程。这些过程的优化对提高FCC装置的整体性能至关重要。

[0004] 然而,传统的FCC工艺存在一些局限性,尤其是在烟气处理和催化剂再生方面。烟气中的氮氧化物(NO_x)和硫氧化物(SO_x)是主要的污染物,它们不仅对环境造成严重破坏,还对人类健康构成威胁。此外,焦炭的生成会导致催化剂失活,需要定期进行再生处理。传统的再生方法往往存在能耗高、效率低、催化剂损耗大等问题。

[0005] 中国发明专利CN103240098B公开了一种脱除烟气中硫氧化物和氮氧化物的催化剂组合物及方法,将含有硫氧化物和氮氧化物的烟气通过其内具有脱氮氧化物还原剂、催化剂和钙基吸附剂的流化床反应器,以脱除烟气中的硫氧化物和氮氧化物,其中所述的催化剂包括起主催化作用的流化催化裂化废催化剂和起辅助催化作用的辅助催化剂。由于脱除硫氧化物和氮氧化物是在一个反应器、同一温度下进行,因而工艺简单,操作费用相对较低;同时该方法还具有反应温度范围宽、催化剂不怕烟尘的冲刷磨损和飞灰中杂质的污染等优点。但是该发明制备的脱硝催化剂依然存在脱硝效果差、烟机易结垢的问题。

发明内容

[0006] 为了解决这些问题,本发明提出了一种抗垢除氮催化助剂的制备方法。该方法通过特殊的载体预处理和活性组分负载技术,该助剂能够在催化裂化再生器中与主催化剂混合使用,有效降低烟气中的氮氧化物排放,同时减少结垢和损耗,提高催化裂化再生器的运行效率和环保性能。

[0007] 为了实现上述发明目的,本发明采用了如下的技术方案:

[0008] 一种抗垢除氮催化助剂的制备方法如下:

[0009] 步骤1、载体预处理:使用4~6mol/L硝酸溶液对氧化铝材料进行浸泡处理2~4小时,然后对氧化铝进行焙烧,得到预处理载体;

[0010] 步骤2、活性组分的负载:利用溶液浸渍法将铈盐、镧盐、锰盐、钴盐、铁盐、镍盐、铋盐、锌盐、钛盐、锆盐加入到水中,用磁力搅拌器搅拌5~10分钟,使之完全溶解,得到盐溶

液;将步骤1得到的预处理载体浸渍于盐溶液中,静置20~40分钟,于60~80℃下干燥5~10小时,加入功能剂混合均匀,再放入马弗炉中焙烧,自然冷却后即得到抗垢除氮催化助剂。

[0011] 所述步骤2中各物质的重量份数为7~9份铈盐、2~4份镧盐、1~2份锰盐、0.5~2份钴盐、3~5份铁盐、0.2~1份镍盐、0.5~1份铋盐、5~7份锌盐、4~6份钛盐、3~5份锆盐、180~220份水、30~50份步骤1得到的预处理载体、5~7份功能剂。

[0012] 所述铈盐为硝酸铈;所述镧盐为硝酸镧;所述锰盐为硫酸锰、高锰酸钾、氯化锰或硝酸锰中的至少一种;所述钴盐为硝酸钴;所述铁盐为硝酸铁、草酸铁、醋酸铁或氯化铁中的至少一种;所述镍盐为硝酸镍、醋酸镍中的至少一种;所述铋盐为五水合硝酸铋;所述锌盐为醋酸锌、硝酸锌或硫酸锌中的至少一种;所述钛盐为硫酸氧钛、四氯化钛中的至少一种;所述锆盐为氧氯化锆、硝酸锆、硫酸锆中的至少一种。

[0013] 所述步骤1中焙烧温度为500~700℃,时间为2~5小时。

[0014] 所述步骤2中焙烧温度为500~700℃,焙烧时间4~8小时。

[0015] 所述功能剂的制备方法如下,以重量份计:

[0016] 将25~35份钛酸异丙酯和80~120份无水乙醇,混合均匀,得到混合液;将2~4份活性炭煅烧,然后室温放置0.5~2天后与25~35份水均匀混合形成分散溶液;控制温度为60~70℃,将3~5份4~6wt%十二烷基硫酸铵水溶液和分散溶液分别在200~400rpm搅拌下以4~6mL/min速度滴加到混合液中,用稀盐酸调节pH;向反应体系中加入1~3份氯化钼、4~6份氯化锆,同时滴加氢氧化钠水溶液,滴加后继续搅拌0.5~2小时,收集固体,将固体用水和无水乙醇分别洗涤1~3次,然后在50~70℃烘箱中干燥20~40小时,粉碎过200~500目筛,得到功能剂。

[0017] 所述煅烧是在600~900℃下氮气氛围中煅烧1~2小时。

[0018] 所述用稀盐酸调节pH是采用0.5~1mol/L稀盐酸调节pH至1~3。

[0019] 所述滴加氢氧化钠水溶液是滴加1~3mol/L氢氧化钠水溶液,滴加到pH为12~13。

[0020] 一种抗垢除氮催化助剂采用所述的制备方法制备而成。

[0021] 本发明中各个物质的作用概述如下:

[0022] 氧化铝材料作为催化剂的载体,提供必要的机械强度和化学稳定性,同时具有适宜的孔隙结构以增加活性组分的分散度。

[0023] 硝酸溶液用于预处理氧化铝载体,以增加其表面活性和改善孔隙结构。

[0024] 硝酸铈、硝酸镧、氯化锰、硝酸钴、硝酸铁、硝酸镍、五水合硝酸铋、醋酸锌、四氯化钛、氧氯化锆这些化合物作为活性组分,负载在载体上,负责催化特定的化学反应,如脱氮和抗垢。

[0025] 盐溶液由上述活性组分溶解在水中形成的溶液,用于浸渍载体,以实现活性组分的均匀分布。

[0026] 功能剂一种复合添加剂,用于增强催化剂的性能,包括脱氮效率和抗垢能力。

[0027] 通过这些物质的协同作用,本发明的抗垢除氮催化助剂能够在催化裂化过程中有效去除氮化物,同时减少设备结垢,提高催化效率和设备运行周期。

[0028] 与现有技术相比,具有以下几个有益效果:

[0029] 1) 本发明的催化助剂通过特殊的载体处理和活性组分的选择,实现了在再生装置中对 NH_3 和HCN的高脱除率,可以在确保脱硝的前提下,科学调控助燃行为,做到了确保助燃

作用,有强化脱硝效果,对环保和排放控制具有显著益处。

[0030] 2) 本发明的催化助剂的加入不仅提高了脱硝效率,而且通过精心设计的配方和载体改性,确保了对催化裂化主催化剂性能无负面影响,避免了脱氢、生焦、缩合等不希望的催化行为,从而保持了催化裂化过程的稳定性和产品分布的一致性。

[0031] 3) 本发明的催化助剂不使用对装置、环境和人体有毒有害的组分,确保了整个脱硝过程的安全性和环境友好性,符合当前对工业过程环保和健康安全的严格要求。

[0032] 4) 本发明的催化助剂可以根据装置的具体状况和需求进行调整,具有较高的操作灵活性。同时,由于其高效的脱硝性能和对催化裂化过程的正面影响,能够带来经济上的节省,如减少生焦量、干气量,提高装置的长周期运行效率,从而降低运营成本。

具体实施方式

[0033] 主要物质来源:

[0034] 氧化铝材料:淄博盈合化工有限公司,货号:YH-1。

[0035] 活性炭:郑州昊森环保科技有限公司,货号:YK101239。

[0036] 石墨:东莞市昕科新材料有限公司,货号:007。

[0037] 粉煤灰:灵寿县创伟矿产品加工厂,货号:fmh1100。

[0038] FCC废催化剂为取自国内某重油催化平衡剂,其中该平衡剂的比表面积为 $90\text{m}^2/\text{g}$,孔体积 $0.12\text{cm}^3/\text{g}$,金属Ni为 $12000\mu\text{g}/\text{g}$,V $7500\mu\text{g}/\text{g}$,Ca $13000\mu\text{g}/\text{g}$,Fe $10000\mu\text{g}/\text{g}$,Cu $50\mu\text{g}/\text{g}$ 。

[0039] 实施例1

[0040] 一种抗垢除氮催化助剂的制备方法如下:

[0041] 步骤1、载体预处理:使用 $5\text{mol}/\text{L}$ 硝酸溶液对氧化铝材料进行浸泡处理3小时,然后对氧化铝进行焙烧,焙烧温度为 600°C ,时间为4小时,得到预处理载体;

[0042] 步骤2、活性组分的负载:利用溶液浸渍法将8g硝酸铈、3g硝酸镧、1.5g氯化锰、1g硝酸钴、4g硝酸铁、0.5g硝酸镍、0.8g五水合硝酸铋、6g醋酸锌、5g四氯化钛、4g氧氯化锆加入到200g水中,用磁力搅拌器搅拌8分钟,使之完全溶解,得到盐溶液;将40g步骤1得到的预处理载体浸渍于盐溶液中,静置30分钟,于 70°C 下干燥8小时,加入6g功能剂混合均匀,再放入马弗炉中焙烧,焙烧温度为 600°C ,焙烧时间6小时,自然冷却后即得到抗垢除氮催化助剂。

[0043] 所述功能剂的制备方法如下:

[0044] 将30g钛酸异丙酯和100g无水乙醇,混合均匀,得到混合液;3g活性炭在 800°C 下氮气氛围中煅烧1.5小时,室温放置1天后与30g水均匀混合形成分散溶液;控制温度为 65°C ,将4g 5wt%十二烷基硫酸铵水溶液和分散溶液分别在300rpm搅拌下以 $5\text{mL}/\text{min}$ 速度滴加到混合液中,用 $1\text{mol}/\text{L}$ 稀盐酸调节pH至2;向反应体系中加入2g氯化钡、5g氯化锆,同时滴加 $2\text{mol}/\text{L}$ 氢氧化钠水溶液,滴加到pH为12.5后继续搅拌1小时,收集固体,将固体用水和无水乙醇分别洗涤3次,然后在 60°C 烘箱中干燥30小时,粉碎过400目筛,得到功能剂。

[0045] 实施例2

[0046] 一种抗垢除氮催化助剂的制备方法与实施例1基本相同,唯一的不同在于所述功能剂的制备方法不同。

[0047] 所述功能剂的制备方法如下:

[0048] 将30g钛酸异丙酯和100g无水乙醇,混合均匀,得到混合液;3g石墨在800℃下氮气氛围中煅烧1.5小时,室温放置1天后与30g水均匀混合形成分散溶液;控制温度为65℃,将4g 5wt%十二烷基硫酸铵水溶液和分散溶液分别在300rpm搅拌下以5mL/min速度滴加到混合液中,用1mol/L稀盐酸调节pH至2;向反应体系中加入2g氯化铟、5g氯化锆,同时滴加2mol/L氢氧化钠水溶液,滴加到pH为12.5后继续搅拌1小时,收集固体,将固体用水和无水乙醇分别洗涤3次,然后在60℃烘箱中干燥30小时,粉碎过400目筛,得到功能剂。

[0049] 实施例3

[0050] 一种抗垢除氮催化助剂的制备方法与实施例1基本相同,唯一的不同在于所述功能剂的制备方法不同。

[0051] 所述功能剂的制备方法如下:

[0052] 将30g钛酸异丙酯和100g无水乙醇,混合均匀,得到混合液;3g粉煤灰在800℃下氮气氛围中煅烧1.5小时,室温放置1天后与30g水均匀混合形成分散溶液;控制温度为65℃,将4g 5wt%十二烷基硫酸铵水溶液和分散溶液分别在300rpm搅拌下以5mL/min速度滴加到混合液中,用1mol/L稀盐酸调节pH至2;向反应体系中加入2g氯化铟、5g氯化锆,同时滴加2mol/L氢氧化钠水溶液,滴加到pH为12.5后继续搅拌1小时,收集固体,将固体用水和无水乙醇分别洗涤3次,然后在60℃烘箱中干燥30小时,粉碎过400目筛,得到功能剂。

[0053] 实施例4

[0054] 一种抗垢除氮催化助剂的制备方法与实施例1基本相同,唯一的不同在于所述功能剂的制备方法不同。

[0055] 所述功能剂的制备方法如下:

[0056] 将30g钛酸异丙酯和100g无水乙醇,混合均匀,得到混合液;3g活性炭在800℃下氮气氛围中煅烧1.5小时,室温放置1天后与30g水均匀混合形成分散溶液;控制温度为65℃,将4g 5wt%十二烷基硫酸铵水溶液和分散溶液分别在300rpm搅拌下以5mL/min速度滴加到混合液中,用1mol/L稀盐酸调节pH至2;向反应体系中加入2g氯化锡、5g氯化锆,同时滴加2mol/L氢氧化钠水溶液,滴加到pH为12.5后继续搅拌1小时,收集固体,将固体用水和无水乙醇分别洗涤3次,然后在60℃烘箱中干燥30小时,粉碎过400目筛,得到功能剂。

[0057] 实施例5

[0058] 一种抗垢除氮催化助剂的制备方法与实施例1基本相同,唯一的不同在于所述功能剂的制备方法不同。

[0059] 所述功能剂的制备方法如下:

[0060] 将30g钛酸异丙酯和100g无水乙醇,混合均匀,得到混合液;3g活性炭在800℃下氮气氛围中煅烧1.5小时,室温放置1天后与30g水均匀混合形成分散溶液;控制温度为65℃,将4g 5wt%十二烷基硫酸铵水溶液和分散溶液分别在300rpm搅拌下以5mL/min速度滴加到混合液中,用1mol/L稀盐酸调节pH至2;向反应体系中加入2g氯化铟、5g氯化锆,同时滴加2mol/L氢氧化钠水溶液,滴加到pH为12.5后继续搅拌1小时,收集固体,将固体用水和无水乙醇分别洗涤3次,然后在60℃烘箱中干燥30小时,粉碎过400目筛,得到功能剂。

[0061] 实施例6

[0062] 一种抗垢除氮催化助剂的制备方法与实施例1基本相同,唯一的不同在于所述功能剂的制备方法不同。

[0063] 所述功能剂的制备方法如下:

[0064] 将30g钛酸异丙酯和100g无水乙醇,混合均匀,得到混合液;3g活性炭在800℃下氮气氛围中煅烧1.5小时,室温放置1天后与30g水均匀混合形成分散溶液;控制温度为65℃,将4g 5wt%十二烷基硫酸铵水溶液和分散溶液分别在300rpm搅拌下以5mL/min速度滴加到混合液中,用1mol/L稀盐酸调节pH至2;向反应体系中加入2g氯化锡、5g氯化锑,同时滴加2mol/L氢氧化钠水溶液,滴加到pH为12.5后继续搅拌1小时,收集固体,将固体用水和无水乙醇分别洗涤3次,然后在60℃烘箱中干燥30小时,粉碎过400目筛,得到功能剂。

[0065] 对比例1

[0066] 一种抗垢除氮催化助剂的制备方法与实施例1基本相同,唯一的不同在于所述功能剂的制备方法不同。

[0067] 所述功能剂的制备方法如下:

[0068] 将30g钛酸异丙酯和100g无水乙醇,混合均匀,得到混合液;3g活性炭在800℃下氮气氛围中煅烧1.5小时,室温放置1天后与30g水均匀混合形成分散溶液;控制温度为65℃,将4g 5wt%十二烷基硫酸铵水溶液和分散溶液分别在300rpm搅拌下以5mL/min速度滴加到混合液中,用1mol/L稀盐酸调节pH至2;再滴加2mol/L氢氧化钠水溶液,滴加到pH为12.5后继续搅拌1小时,收集固体,将固体用水和无水乙醇分别洗涤3次,然后在60℃烘箱中干燥30小时,粉碎过400目筛,得到功能剂。

[0069] 对比例2

[0070] 一种抗垢除氮催化助剂的制备方法如下:

[0071] 步骤1、载体预处理:使用5mol/L硝酸溶液对氧化铝材料进行浸泡处理3小时,然后对氧化铝进行焙烧,焙烧温度为600℃,时间为4小时,得到预处理载体;

[0072] 步骤2、活性组分的负载:利用溶液浸渍法将8g硝酸铈、3g硝酸镧、1.5g氯化锰、1g硝酸钴、4g硝酸铁、0.5g硝酸镍、0.8g五水合硝酸铋、6g醋酸锌、5g四氯化钛、4g氧氯化锆加入到200g水中,用磁力搅拌器搅拌8分钟,使之完全溶解,得到盐溶液;将40g步骤1得到的预处理载体浸渍于盐溶液中,静置30分钟,于70℃下干燥8小时,加入6g活性炭混合均匀,再放入马弗炉中焙烧,焙烧温度为600℃,焙烧时间6小时,自然冷却后即得到抗垢除氮催化助剂。

[0073] 对比例3

[0074] 一种抗垢除氮催化助剂的制备方法如下:

[0075] 步骤1、载体预处理:使用5mol/L硝酸溶液对氧化铝材料进行浸泡处理3小时,然后对氧化铝进行焙烧,焙烧温度为600℃,时间为4小时,得到预处理载体;

[0076] 步骤2、活性组分的负载:利用溶液浸渍法将8g硝酸铈、3g硝酸镧、1.5g氯化锰、1g硝酸钴、4g硝酸铁、0.5g硝酸镍、0.8g五水合硝酸铋、6g醋酸锌、5g四氯化钛、4g氧氯化锆加入到200g水中,用磁力搅拌器搅拌8分钟,使之完全溶解,得到盐溶液;将40g步骤1得到的预处理载体浸渍于盐溶液中,静置30分钟,于70℃下干燥8小时,再放入马弗炉中焙烧,焙烧温度为600℃,焙烧时间6小时,自然冷却后即得到抗垢除氮催化助剂。

[0077] 测试例1

[0078] NH_3 和HCN的脱除率测试

[0079] 助剂的评价试验在 $\Phi 8 \times 1\text{mm}$ 小型石英管固定床反应器上进行,反应器的装填量为

1.0g,反应温度为680℃,试验所用各气体组分的流量由气体质量流量控制器进行控制。试验时用FCC催化剂将助剂稀释,助剂在FCC催化剂中的重量含量控制在3%,称取1.0g稀释后的助剂置于石英管反应器内,通Ar流升温至680℃后恒温,稳定5分钟后切换到反应混合气体,混合气体其中SO₂为1000mg/m³,NH₃900mg/m³,CO6.5%(v),HCN150mg/m³,O₂为0.5%(v),其余为Ar,用便携式烟气检测仪进行在线检测,测定反应尾气中的NH₃、NO_x和HCN含量。用反应前后烟气中NH₃和HCN含量的变化来表示助剂的脱NH₃和HCN性能。采用以下计算公式计算NH₃和HCN的脱除率:

[0080] $Y = (C1 - C2) / C1 \times 100\%$

[0081] 式中:Y为NH₃或HCN脱除率%;

[0082] C1为反应前混合的气体NH₃或HCN浓度mg/m³;

[0083] C2为反应后混合气体NH₃或HCN浓度mg/m³。

[0084] 测试结果见表1。

[0085] 表1

[0086]

实验方案	NH ₃ 脱除率/%	HCN脱除率/%
实施例1	94.6	92.5
实施例2	89.7	86.7
实施例3	88.4	85.9
实施例4	93.4	90.2
实施例5	93.8	90.5
实施例6	92.7	89.9
对比例1	90.0	86.8
对比例2	87.4	84.5
对比例3	85.6	82.7

[0087] 测试例2

[0088] 助剂对产品分布的测试

[0089] 在ACE装置上研究了本发明实施例1制备的助剂对产品分布的影响,原料油为70%加氢蜡油+30大庆常渣,催化剂为FCC废催化剂,助剂加入量分别为1.0wt%、2.0wt%、3.0wt%、4.0wt%、5.0wt%,经过助剂处理后,采用反应温度500℃,剂油比8.0,不加助剂的为空白实验,进行助剂对产品分布的影响的测试,测试结果见表2。

[0090] 表2

项目		空白	1.0%	2.0%	3.0%	4.0%	5.0%
气体		15.982	16.737	16.884	16.701	16.655	16.697
其中	干气	2.537	2.499	2.506	2.502	2.507	2.596
	液化气	13.445	14.238	14.378	14.199	14.148	14.101
	氢气	1.077	0.902	0.928	0.932	0.953	1.034
[0091]	汽油	45.916	48.750	49.654	47.608	47.276	48.781
	柴油	19.236	18.504	17.933	19.380	19.435	19.098
	重油	6.754	5.432	4.723	5.798	5.830	5.543
	焦炭	12.111	10.578	10.806	10.513	10.803	9.881
	转化率	74.009	76.065	77.344	74.822	74.734	75.359
	轻油收率	65.152	67.254	67.578	66.988	66.729	67.879

[0092] 测试例3

[0093] 微反活性测试

[0094] 在微反活性评价装置上,实施例1的助剂加入量为1.0wt%、2.0wt%、3.0wt%、4.0wt%、5.0wt%,测定了加入助剂处理后对FCC催化剂活性的影响。由表3可以看出,在5wt%以内的含量下,助剂对FCC催化剂活性无不利影响。

[0095] 表3助剂对产品分布的影响

项目	空白	1#	2#	3#	4#	5#
微反活性%	64.25	65.11	65.26	65.84	65.67	65.95

[0097] 测试例4

[0098] 抗垢性能测试方法

[0099] 评估抗垢除氮催化助剂在实际烟气环境中减少烟机叶片结垢的能力,以及对设备寿命的潜在延长效果。

[0100] 通过模拟实际烟气环境,测试抗垢除氮催化助剂在一定时间内的抗垢效果,并通过对比未使用助剂的对照组,分析其对烟机叶片结垢情况的影响。准备相同的烟机叶片模拟测试台,使用抗垢除氮催化助剂,作为对照组不使用助剂。利用模拟烟气发生装置,按照催化裂化装置的烟气成分和流量生成模拟烟气。将抗垢除氮催化助剂按照3.0wt%比例加入到模拟系统中。开启烟机叶片模拟测试台,使模拟烟气通过叶片,模拟实际的工作环境。在1年后,使用结垢厚度测量仪器测量叶片的结垢厚度。

[0101] 表4

实验方案	结垢厚度/mm
实施例1	0.61

实施例2	0.72
实施例3	0.83
实施例4	0.71
实施例5	0.73
实施例6	0.77
对比例1	0.89
对比例2	1.21
对比例3	1.36
对照组	2.64

[0103] 从测试例1~4可以看出本发明实施例1得到的抗垢除氮催化助剂对 NH_3 和HCN的脱除率最高,结垢厚度最小。与不加助剂的空白实验相比,产品分布变化不大,并且在5wt%以内的含量下,助剂对FCC催化剂活性无不利影响。

[0104] 实施例1中使用的活性炭作为功能剂的一部分,相较于实施例2中的石墨和实施例3中的粉煤灰,在提高 NH_3 和HCN的脱除率以及减少结垢方面表现更佳,原因可能在于,活性炭具有高度发达的孔隙结构,提供了更多的表面积和活性位点,这有助于更有效地吸附和催化反应,从而提高 NH_3 和HCN的脱除率。活性炭相比于石墨和粉煤灰,通常具有更高的纯度和更均一的物理化学性质,这有助于保持催化助剂的性能一致性,提高整体效率。活性炭的孔隙结构和表面特性可能有助于减少粉尘和硫酸氢铵等结垢物质在烟机叶片上的沉积,从而减少结垢。

[0105] 实施例1中的功能剂采用氯化铟和氯化锆作为活性成分,这些元素的特定化学性质和电子结构为催化过程提供了高效的活性位点,增强了对 NH_3 和HCN的吸附和催化转化能力。氯化铟可能因其良好的电子接受能力和适当的金属-载体相互作用而促进了氮和硫的去除;氯化锆则可能因其调节催化剂的氧化还原性质和电子特性,提高了催化剂的热稳定性和抗中毒性。这种组合不仅优化了催化反应的路径,提高了转化率,而且增强了催化剂的结构稳定性,减少了粉尘和硫酸氢铵的沉积,从而有效防止了烟机叶片结垢,延长了设备的运行周期。此外,这些活性成分的协同效应可能还提高了催化剂与烟气中污染物的反应效率,减少了副产物的生成,保持了产品分布的稳定性,同时对FCC催化剂的活性没有不利影响。