

汽油烃类异构化的研究及应用

Study and Application of Hydrocarbon Isomerization

李明丰/LI Ming-feng, 胡云剑/HU Yun-jian, 聂红/NIE Hong, 石亚华/SHI Ya-hua, 李大东/LI Da-dong

中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院, 北京 100083

Research Institute of Petroleum Processing, SINOPEC, Beijing 100083, China

[摘要] 催化裂化汽油脱硫降烯烃过程,促进烃类的异构化反应,可以弥补由汽油烯烃饱和组成的辛烷值损失。研究了分子筛结构、表面修饰、金属种类及双功能活性中心距离等,对正庚烷异构化性能的影响。发现异构化选择性主要受两方面因素的影响:一方面是分子筛的孔道特性,包括分子筛的孔口大小、分子筛的内部孔结构等;另一方面是金属和酸性活性中心的配合。异构化反应在分子筛的内外表面同时进行。低温时以外表面反应为主;升高反应温度,内部反应随之发挥重要作用。外表面可能是中孔分子筛裂化反应的活性中心。当金属和酸性活性中心的比例合适且间距靠近时,异构化中间产物可以很快地加氢,从而减少二次裂化的发生。在此基础上开发的烃类异构化催化剂应用于工业装置,表现了良好的特性。

[关键词] 加氢,异构化,催化裂化汽油

[中图分类号] TE626.21

[文献标识码] A

[文章编号] 1000-7857(2005)08-0046-06

Abstract : By studying of molecular composition and the thermodynamics equilibrium, it is found that isomerization of hydrocarbon is benefit to offset the octane loss due to olefin saturation during FCC gasoline hydrotreating process. The affect of molecular sieve structure, surface modification and the type of metal on heptane isomerization was studied. The isomer selectivity is affected by two sides' factors. The first one is channel feature of molecular sieve, including pore diameter, pore structure, etc., and the second one is the matching of acid and metal active sites. Isomerization could be performed on the internal and external surface of molecular sieve simultaneously. The external surface is the main active position when reaction is carried out at low temperature. The internal surface becomes major only when the temperature increases. For medium pore molecular sieve, external surface may be the cracking position. When the metal center and acid center maintain suitable ratio and quite less distance, the intermediate products could be hydrogenated very quickly, and reduced the secondary cracking effectively. The developed catalyst depending on such concepts has been used in commercial unit and shows good performance.

Key Words: hydrogenation, isomerization, FCC naphtha

CLC Number : TE626.21

Document Code : A

Article ID : 1000-7857(2005)08-0046-06

收稿日期:2005-07-05

基金项目:国家“973”计划项目(G2000048003)

作者简介:李明丰,男,北京市海淀区学院路18号北京914信箱15分箱,高级工程师,主要从事炼油领域加氢催化剂的研究;E-mail: limf@ripp-sinopec.com

从管理、技术、环境、资源、能源和经济等方面综合评价项目管理过程,提出了较为全面合理的评价指标体系。同时,利用重要度矩阵法(ISM),用精确的数学语言量化描述和处理了定性和不确定数据,获得了对绿色项目管理过程综合评价的科学方法。事实证明,这一方法在2个项目中的实际应用验证了GPMA是可靠实用的。

参考文献(References)

- [1] 支海波,乔昆,苏青. 关于绿色项目管理评价框架的研究[J]. 科技导报,2004,22(11): 44~46
- [2] Olsthoorn X, Daniel T, Walter W, Marcus W. Environmental indicators for business: a review of the literature and standardization methods [J]. *Cleaner Product*, 2001, 9(5): 453~463
- [3] Bennett M, James P. ISO 14031 and the future of environmental performance evaluation white, sustainable measures—evaluation and reporting of environmental and social performance [M]. NY: Greenleaf Publishing; 1999. 76~97
- [4] Cole R J. Building environment assessment methods: assessing construction practices [J]. *Construct Manage Econ*, 2000, 18(8): 949~957
- [5] Jasch C. Environmental performance evaluation and indicators [J]. *Cleaner Product*, 2000, 8(1): 79~88
- [6] 陈德清,黄长林,胡树根,等. 机电产品绿色度综合评价系统研究与实现 [J]. 华东电力, 2003, (1): 3~5
- [7] 黄敏纯,高诚辉,林述温,等. 绿色制造评价系统与评价方法的研究及应用 [J]. 中国环境科学,2001,21(1): 38~41
- [8] Offen R, Jeffery D. A model-based approach to establishing and maintaining a software measurement programme [J]. *IEEE Software*, 1997, 14(2): 45~53
- [9] S K Goyal, V A Deshpande. Comparison of weight assignment procedures in evaluation of environmental impacts [J]. *Environment Impact Assessment Review*, 2001, 21(2001): 553~563
- [10] Battelle. Final report on environmental evaluation system for water resource planning [R]. Columbus, OH: Battelle, Columbus Laboratories, 1972
- [11] Satty T L. Fundamentals of decision making and priority theory with the analytic hierarchy process [M]. Vol. VI. Pittsburgh: RWS Publications, 1994

(责任编辑 李慧政)

1 前言

为保护环境,世界各国对发动机燃料的组成提出了严格的限制,以降低有害物质的排放。汽油的进一步脱硫和降烯烃已成为当今炼油技术进步的重要课题。随着 2008 年奥运会的申办成功,我国环保力度在进一步加大,对清洁汽油的要求更为迫切。北京 2005 年开始实施欧 III 排放标准,要求汽油中烯烃含量分别小于 18 φ%(或 25 φ%),硫含量小于 150 μg/g。预计到 2007 年,北京将可能开始实施欧 IV 排放标准,要求汽油中硫含量进一步降低到小于 50 μg/g 的水平。全国其它地区也会随后采取相应的汽油标准。从目前情况看,我国汽油要达到新的更为苛刻的标准,主要面临的问题是汽油硫含量和烯烃含量偏高。我国汽油的组成以催化裂化汽油为主,占汽油总量 80%左右,如图 1 所示。而且催化裂化汽油是汽油中硫和烯烃的主要来源,因此我国生产清洁汽油的重点是解决催化裂化汽油清洁化生产问题。

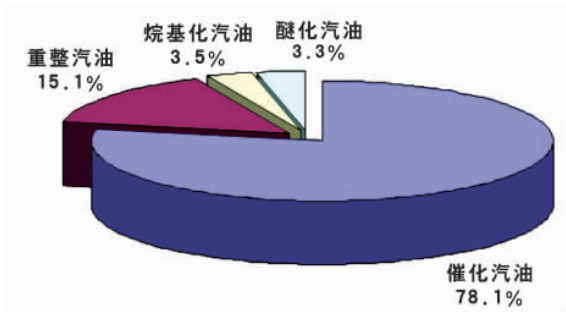


图 1 中国汽油组成情况

采用传统加氢精制方法,在脱硫、降烯烃的同时必然会因为高辛烷值的烯烃加氢饱和成低辛烷值的烷烃而导致汽油辛烷值急剧下降。在国外,特别是西方发达国家,由于 FCC 汽油在整个汽油中所占比例较小,他们的 FCC 汽油处理技术,如 ExxonMobil、IFP 等的技术,均以如何降低硫含量,并尽可能保留烯烃以维持汽油辛烷值最小损失为主要目标,少数公司如 UOP、ExxonMobil 等的技术所采用的催化剂中含有异构化功能组元。但这些技术难以解决我国高烯烃含量催化裂化汽油脱硫降烯烃的问题。

2 烃类异构化研究对象

汽油中不同烃类分子的辛烷值高低有如下规律:对于结构近似的烷烃和烯烃分子,烯烃的辛烷值高于烷烃,且随着烃类碳数的增加,这种差距越来越显著;支链的烷烃比直链烷烃辛烷值高,一般而言,支链数越多,辛烷值越高,烯烃的支链对其辛烷值影响不大;低碳烃的辛烷值高于高碳烃;芳烃的辛烷值高于同碳数的其它烃类。因此有关汽油改质技术的开发着重考虑如何降低催化裂化汽油中的烯烃含量,而又不能太多地影响其辛烷值。

本文研究了一种典型催化裂化汽油加氢前后烷烃的变化,如图 2 所示。该催化裂化汽油加氢前烷烃中直链烷烃占烷烃总量的 16%,单甲基烷烃约占 65%,多甲基烷烃占 18%。加氢后烷烃中直链烷烃含量上升至占烷烃总量 30%,单甲基烷烃约占 57%,多甲基烷烃仅占 12%。从中可以看出,加氢后高辛烷值的异构烷烃的含量明显下降,而低辛烷值的正构烷烃比例大幅度上升。这是由于该种催化裂化汽油中直链烯烃所占比例较高造成的。因此催化裂化汽油的加氢改质过程,一方面要弥补由于烯烃变成烷烃所造成的辛烷值损失,另一方面当直链烯烃饱和成正构烷烃时,需要弥补更多的汽油辛烷值。

计算不同碳链长度的烃类经异构化反应达到热力学平衡(平衡温度采用 327℃)时的辛烷值发现:同正构烷烃相比,当烷烃分子异构化达到热力学平衡时,辛烷值明显上升,如图 3 所示。

从以上结果可以看出,催化裂化汽油烃类的异构化反应可以

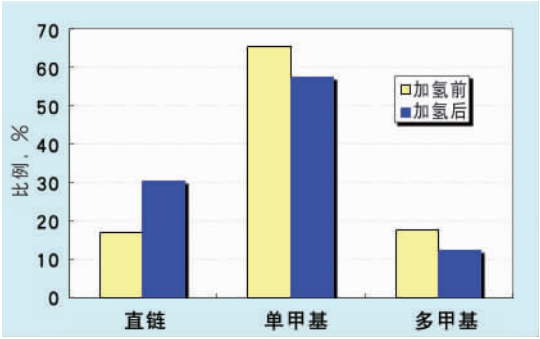


图 2 加氢前后烷烃组成的变化

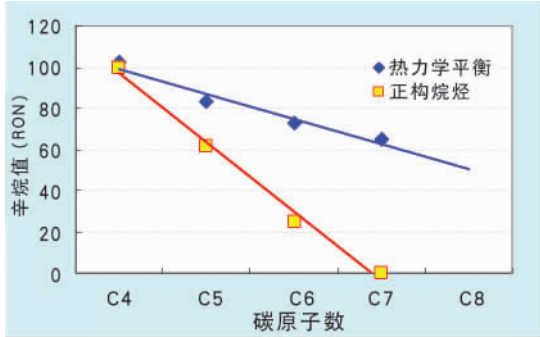


图 3 辛烷值随碳数的变化

在降低催化裂化汽油硫含量和烯烃含量的同时,明显增加汽油的辛烷值或减少汽油的辛烷值损失。

本文从正庚烷异构化反应着手,研究分子筛构型、分子筛表面修饰等对异构化反应的影响。

3 烷烃异构化研究

3.1 试验方法

3.1.1 原料

采用的分子筛有氢型 Beta、Y、ZSM-5、MCM-22、SAPO-11,性质如表 1 所示。

表 1 分子筛组成			
类别	Al ₂ O ₃ /%	SiO ₂ /%	Si/Al(mol)
Beta	6.6	93	12
SAPO-11*	41	8.7	0.2
ZSM-5	8	84	8.9
MCM-22	3.9	79	34.4
Y	23	76	2.8

注:* P₂O₅ 含量 50%

3.1.2 催化剂的制备

取烘干待用的各种类型的分子筛和适量的金属盐溶液,采用饱和浸渍法浸渍,烘干焙烧,然后同适量的氧化铝前身物混合、压片、焙烧。

3.1.3 催化剂评价装置及方法

采用全自动连续高压加氢微反装置。催化剂在氢气气氛下 460℃还原 2 h,然后降温至反应温度,进油,稳定 2 h 后开始在线取样分析,H₂/正庚烷=16 mol/mol。产物组成按面积归一化法定量。

转化率=(原料烃总量-产物烃总量)/原料烃总量×100%

某产物选择性=某产物产率/转化率×100%

产物分布=某产物产率/(某一类产物产率总和)×100%

评价的温度在 250~380℃,根据不同的催化剂有所不同,力

求反应的转化率在 20%~100%。

反应速度 $V_s = Q \cdot x/m$

其中 Q 为原料烃类的摩尔流速 (mol/s), m 为催化剂的质量 (g), x 为转化率 (%)。

假设异构化反应为一级反应, 计算其反应速率常数 k 。反应的表观活化能 E_a 根据 Arrhenius 方程计算。

$$k = Q \cdot (\ln(1/(1-x)))/m$$

$$\ln k = -Ea/RT + \ln A$$

其中 k 为反应速率常数, $\text{mol}/(\text{s} \cdot \text{gcat.})$; x 为转化率, %; E_a 为表观活化能, J/mol ; R 为气体常数, $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。

3.1.4 催化剂的表征方法

1) 分子筛形貌:在日本日立 H-800 透射电镜(TEM)上观察样品的形貌和测定分子筛粒径的大小。样品采用超声波分散法分散。在扫描电镜上观察样品的形貌。

2) 分子筛酸性: 催化剂的酸性采用程序升温氨脱附 (NH₃-TPD) 测定。催化剂预处理: 500 °C 焙烧 3 h, 衡重, 称取 0.200 0 g, 放入石英吸附管。450 °C 脱气 1 h 后, 降温至 100 °C, 待基线稳定, 开始脉冲高纯氨至吸附饱和, 继续用 He 吹扫 1 h, 以脱除物理吸附氨。

3) TPD: 以 $15\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速率升至 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$, 脱附下的氨用 0.01 mol/L 盐酸溶液吸收, 用 0.01 mol/L 的 NaOH 反滴定, 即得到总酸量。由脱附峰的峰温和峰形得到酸强度分布。结合分子筛的比表面数据可得分子筛的酸密度。

表 2 分子筛的特征

类 别	孔道	孔口	尺寸/Å	交叉位置 或超笼尺寸/Å
Beta	三维	十二元环	7.6×6.4×5.5×5.5	
Y	三维	十二元环	7.4	13
SAPO-11	一维	十元环	6.3×3.9	
MCM-22	三维	十元环+十二元环	4.0×5.9+7.1×7.1×18.2	
ZSM-5	三维	十元环	5.3×5.6	9

3.2 结果与讨论

3.2.1 分子筛结构的影响

实验中分别选择了各种有代表性的分子筛,其孔道特性如表 2 所示。

按分子筛的孔口大小可将分子筛划分成中孔(十元环)和大孔(十二元环)2种。中孔的有 SAPO-11(AEL 结构)和 ZSM-5(MFI 结构)2种,它们不同之处在于 SAPO-11 为一维结构,而 ZSM-5 为三维结构,且其孔道交叉位置有 $9\text{\AA}$ 的空间。MCM-22^[1]是具有 MWW 结构的分子筛,属层状结构,具有 2 种独立的、彼此不相连通的孔道体系:一是层内具有孔径为 $4.0\text{\AA}\times 5.9\text{\AA}$ 的十元环二维正弦孔道;二是层间为 $7.1\text{\AA}\times 7.1\text{\AA}\times 18.2\text{\AA}$ 的十二元环超笼,以 $4.0\text{\AA}\times 5.4\text{\AA}$ 的十元环开口与外界相通。MCM-22 分子筛的晶体表面存在一些十二元环的孔穴,深度约为 $7\text{\AA}$,是其超笼的一半。同时具有十元环和十二元环的孔道催化特性^[2-4]。Y(FAU 结构)和 Beta(BEA 结构)同属大孔分子筛,主要不同点在于 Y 孔道直径大于 Beta,且存在一个较大的超笼。

表 3 和表 4 是各种分子筛的酸性表征结果。

从总酸量来看,有如下规律:SAPO-11<ZSM-5<Beta<MCM-

表 3 不同分子筛的酸量分布

类 别	酸量/ mmol·g ⁻¹				
	总酸	弱酸	中强酸	强酸	中强酸+强酸
Y	1.443	0.468	0.519	0.455	0.974
MCM-22	0.953	0.104	0.266	0.582	0.848
Beta	0.869	0.146	0.117	0.607	0.724
ZSM-5	0.714	0.261	0.132	0.321	0.453
SAPO-11	0.533	0.228	0.064	0.241	0.305

表 4 不同分子筛的酸强度

类 别	峰温/ °C		
	I	II	III
Y	178	226	364
MCM-22	175	214	359
ZSM-5	179	235	350
Beta	173	221	349
SAPO-11	174	225	297

 $22 < Y_0$

从强酸量来看,有如下规律:SAPO-11<ZSM-5<Y<MCM-22<Beta。

从中强酸量和强酸量总和看,有如下规律:SAPO-11<ZSM-5<Beta<MCM-22<Y。

不同分子筛的酸强度根据每种分子筛 NH_3 脱附峰的温度表示。从强酸的强度来看,有如下的规律:SAPO-11<<ZSM-5 $\approx$ Beta<MCM-22<Y,特别是 SAPO-11 的强酸的强度远远小于其它分子筛。

从图 4 反应温度对催化剂的影响看,各催化剂有显著的区别。在较低反应温度下,正庚烷的异构化反应转化率由小到大的顺序是 SAPO-11<<ZSM-5<Beta<MCM-22<Y,随着温度的升高,不同分子筛的差距逐渐缩小,但 SAPO-11 的差距有扩大的趋势。表 5 归纳了不同分子筛在相同反应条件下的反应速率常数。

表 5 不同分子筛 260℃反应速率常数

	Y	MCM-22	Beta	ZSM-5	SAPO-11
k260°C, mol/s.geat	8.35E-06	5.96E-06	4.4E-06	2.59E-06	3.89E-06

注:* 340℃时的反应速率常数。

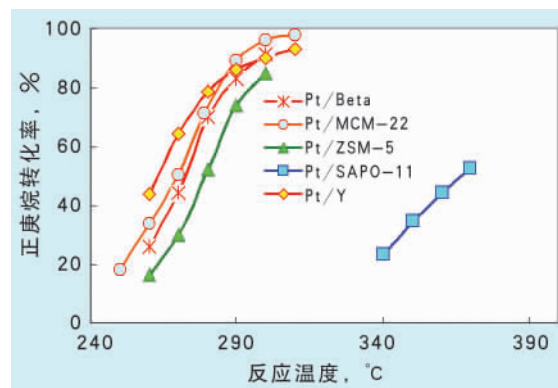
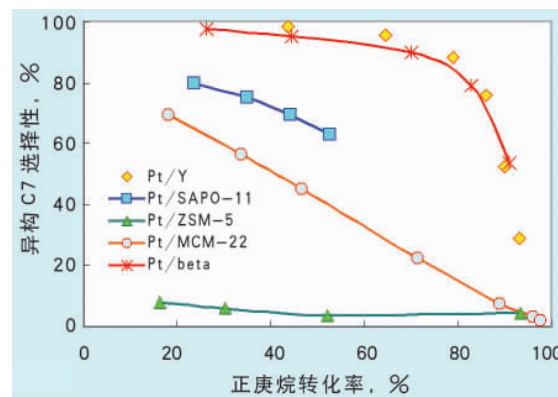


图 4 不同分子筛温度与正庚烷转化率的关系

图 5 不同分子筛正庚烷转化率与异构 C₇ 选择性的关系

从以上的反应结果看,分子筛催化正庚烷异构化反应活性的高低同分子筛的总酸量或强酸+中强酸总和有较好的对应关系,同时也受酸强度的影响。例如,从酸强度角度分析,ZSM-5 和 Beta 相当,但是前者的反应速率常数只有后者的 60%。从表 1 中可以看出,ZSM-5 的中强酸+强酸总量也只有 Beta 的 60%左右;又如,从酸量来看,SAPO-11 的总酸量达到其它分子筛的 1/3 ~1/2,但反应活性却远远低于其它分子筛,要获得相近的转化率,反应温度需要提高 80 ℃左右。这主要归因于该分子筛的酸强度较低,其最强酸的 NH_3 脱附峰温度比其它分子筛低 50~70 ℃。催化剂的活性同分子筛的酸性特征是非常吻合的。

实验还发现,如图 5 所示,不同分子筛催化剂的异构 C_7 选择性差别非常显著。规律如下:ZSM-5<MCM-22<SAPO-11<Beta $\approx$ Y。异构选择性的差别涉及到分子筛孔道的大小以及孔道的立体结构。

首先发现大孔分子筛的选择性相当,同分子筛的超笼存在与否没有关系。Y、Beta 在孔道结构上均属大孔,Y 有超笼结构,从反应的产物看,对于大孔的分子筛,均不存在孔道择形的限制。此异构化反应属于单分子反应机理,否则具有更大可进入度的超笼的 Y 应具有更高的选择性。

中孔的 ZSM-5 对正庚烷的异构体选择性最低,一般的看法认为,正庚烷的转化过程如下式所示:

正庚烷 $\rightarrow$ 单甲基异构体 $\rightarrow$ 多甲基异构体 $\rightarrow$ 裂化产物

如果不生成多甲基的异构体,裂化产物的选择性应很低,即异构化选择性应较高,但实际情况是,中孔的 ZSM-5 在所有实验的分子筛中选择性是最底的。原因可能在于,ZSM-5 属于 MFI 结构,孔道较窄,不利于反应生成的异构体扩散出分子筛孔道,但异构体在 ZSM-5 的三维孔道交叉处却有足够的空间(9Å)进一步反应生成多支链的异构体,然后发生裂化反应,生成 C_3 和 $i\text{-C}_4$ 、 $n\text{-C}_4$ 扩散出来。因此 ZSM-5 的低选择性可以用有较大的孔道交叉位置作解释。

但 SAPO-11 的低选择性则很难用这一理论来进行解释。因为,SAPO-11 是一维的孔道结构,其孔口尺寸为 $6.3\times 3.9\text{\AA}$,孔道内部没有太多的自由空间可以生成多支链的异构体。异构体的选择性应当较好,原因可能是由于孔道的择形,分子在其中的扩散阻力较大,支链越多的异构体扩散越慢。SAPO-11 是一维十元环分子筛,研究表明同为一维十元环结构的 ZSM-48 和 Theta-1 正庚烷扩散系数 4 倍于 2-甲基己烷和 2,3-二甲基戊烷^[9]。所以正庚烷的异构化反应在 SAPO-11 分子筛外表面、孔口和孔道内均能进行。对于正庚烷,反应发生在孔道内的几率较大(比表面大,活性中心多),产品以单甲基为主,单甲基异构体继续反应则要受到扩散的影响,很难进入孔道内,从而在 SAPO-11 的外表面富集,所以它的反应主要发生在分子筛的外表面、孔口,类似于大分子反应的 pore-mouth 反应机理。从双甲基异构体占整个异构体的比例同转化率的关系看(见图 6),SAPO-11 同 Beta 相似,是上述解释的一个佐证。从 $2\text{-MC}_6/3\text{-MC}_6$ 的比例看(见图 7),SAPO-11 催化剂不同于 Beta,产品以 2- MC_6 为主,大于热力学平衡,进一步验证了孔道对单甲基 C_6 烷烃的择形作用。SAPO-11 催化正庚烷异构化反应结果同催化大分子反应结果大不相同的原因,可能就在于在不同的活性位置有不同大小分子的富集。

MCM-22 作为一个同时具有十元环和十二元环的分子筛,其选择性更接近于一维的 SAPO-11,原因在于 MCM-22 为片层结构,片层上下表面有十二元环孔结构,片层周边有十元环孔结构,每一个单层的厚度为 2.5 nm。从图 8 中可以看出,此反应中所用的 MCM-22 的厚度为 70~100 nm 左右,即 30~40 层;而片层结构的平面直径为 300~600 nm。因此裸露在外的十二元环同十元环数量相比在一个数量级上。异构化反应发生在十元环孔道中,裂化反应发生在基本无择形性的十二元环孔道中,解释同

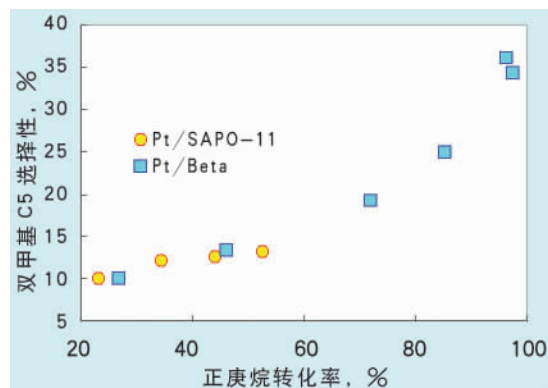


图 6 不同分子筛正庚烷转化率与双甲基异构体的关系

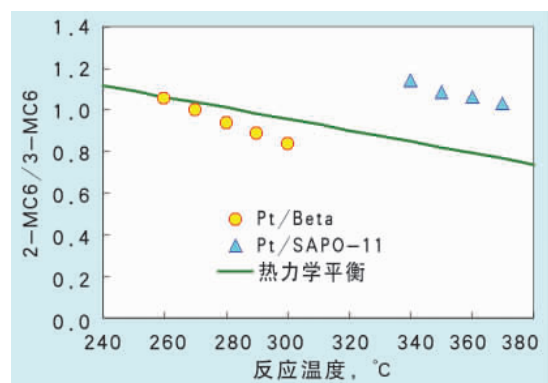


图 7 反应温度与 2-MC6/3-MC6 比例的关系

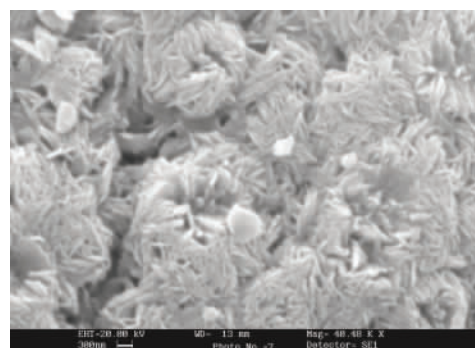


图 8 MCM-22 的 SEM(放大约 40 000 倍)

SAPO-11,主要是不同烃类在不同孔道中存在的浓度差造成的。

3.2.2 分子筛表面改性的影响

研究分子筛表面修饰的目的,主要是为了调节催化剂的选择性。如果反应的选择性受到孔道择形的控制,那么催化剂外表面的反应同催化剂孔道内部的反应是完全不同的。

为了区分分子筛内外表面的反应,将 Beta 的外表面进行适当的修饰。为保证修饰仅仅发生在分子筛的外表面,需要选择合适的修饰用分子。硅酸四乙酯的分子大小为 0.92 nm,远远大于分子筛的孔口直径。同时由于其本身为单分散状态,所以可以很好地修饰分子筛的外表面。硅羟基首先同最具酸性特征的分子筛表面羟基反应,然后发生脱水反应,生成通过氧桥键联系的硅氧硅,改性后分子筛命名为 Beta-Si-3(1 gBeta 用 0.3 ml 硅酯处理)。分子筛改性后的羟基有所增加,酸中心数量略有减少。

如图 9 所示,从反应温度同转化率的关系看,催化剂的外表面经过改性后,相同反应温度下催化剂的正庚烷转化率有明显的下降。

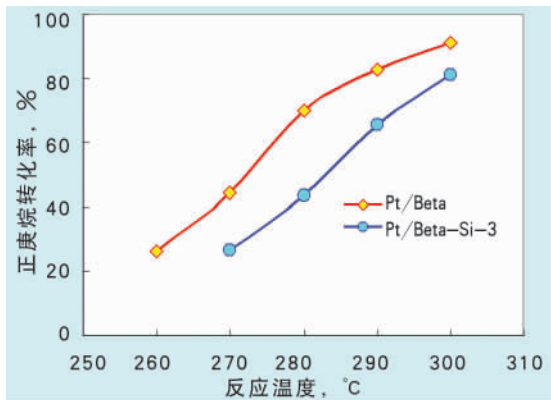


图9 硅酯改性对活性的影响

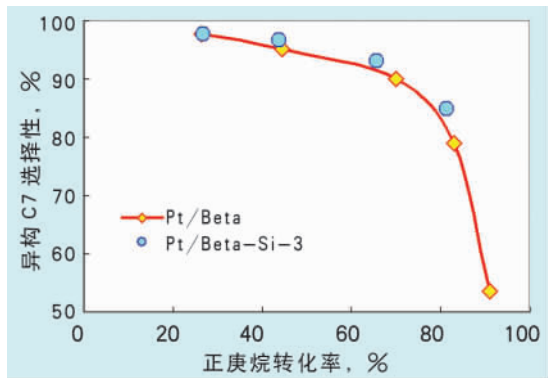


图10 硅酯改性对选择性的影响

从反应速率和分子筛外表面同整个表面比例的关系,可以看出催化剂活性的下降不仅仅是由于催化剂外表面酸中心被覆盖所造成。如表6所示,从外表面占整个催化剂表面的比例看,外表面仅占分子筛表面的15%左右。假设分子筛的所有外表面被完全修饰,无任何酸功能,同时内外表面的酸性是一致的,这样硅酯修饰后的分子筛活性应降低约15%。但是从两者催化剂的反应速率常数看,如表7所示,硅酯改性后的催化剂活性降低约30%~50%。所以我们认为分子筛的内外表面活性中心的催化效能是不一致的。特别是应当考虑到烃类在分子筛孔道内部扩散较慢的因素。扩散慢也意味着单位时间内烃类接触酸性活性位的几率减小。随着反应温度的升高,扩散速率提高,所以硅改性前后Beta反应速率的差别逐渐减小。

表6 Beta 的表面积分布				
	S_{BET}	S_z	S_M	S_M/S_{BET}
Beta	519	468	81	0.147 5

表7 Beta 改性前后的反应速率常数				
$T, ^\circ\text{C}$	280	290	300	
$k_{\text{Pt/Beta-Si-3}}, \text{mol/s.gcat}$	6.40E-06	1.19E-05	1.86E-05	
$k_{\text{Pt/Beta}}, \text{mol/s.gcat}$	1.34E-05	1.96E-05	2.69E-05	
$k_{\text{Pt/Beta-Si-3}}/k_{\text{Pt/Beta}}$	0.48	0.61	0.69	

假设Beta分子筛的外表面占总比表面的15%,酸分布内外一致,烃类到外表面扩散速率为 l ,内表面扩散速率为 x ,硅改性后外表面酸中心完全消除。

改性前总反应速率 $k_1=0.15\times l+0.85\times x$;

改性后总反应速率 $k_2=0.85\times x$

280℃条件下, $k_2/k_1=0.48$,此时计算 $x=0.163$

290℃条件下, $k_2/k_1=0.53$,此时计算 $x=0.276$

300℃条件下, $k_2/k_1=0.70$,此时计算 $x=0.393$

由此体现出温度对扩散系数的影响。

计算结果表明扩散活化能 E_a 为 116 kJ/mol。

从催化剂的选择性看(如图10所示),分子筛的选择性同未改性的Beta相比,没有明显的变化。显然催化剂在孔道内部的反应和外表面的反应相差不远。应当认为Beta的孔道是足够大, C_7 烃类的各种异构体没有非常明显的扩散控制。酸的性质,特别是强度,对催化剂的影响不大,在其它的工作中我们也可以得到相同的结论。

3.2.3 金属种类的影响

金属的种类对于催化异构化反应的影响很大。从经济的角度出发,当然以非贵金属的Co、Ni代替Pt、Pd为好,但是两者的差别有多大以及差别的原因需要进一步研究。

CoMo系催化剂在与Pt系催化剂相同的条件下进行催化剂的还原。如图11所示,从反应温度和正庚烷的转化率的关系看,CoMo系催化剂的转化率明显低于贵金属Pt,这一点在预料之中。主要原因还在于Co对烃类的活化能力不足,更准确地说是Co活化氢气的能力不足。为了提高对氢气的活化能力,必须通过提高反应温度来实现。Co、Pt的主要区别在于低温活性。贵金属在非常低的温度下,就可很好地活化氢气,而非贵金属每个原子活化氢气的量要大大低于贵金属。

由于Co的活化能力弱,所以必须加大其用量,才能保持异构化反应过程中双功能的匹配和协调。本文所用的Co上量,尚不足以完全起到贵金属的作用,所以酸催化的异构化反应占有较主要的位置,催化剂的选择性略差于贵金属催化剂,如图12所示。

3.2.4 双功能活性中心距离的影响

我们分别制备了金属活性中心和酸性活性中心不同距离的2种催化剂。第一种催化剂是将金属直接负载在Beta上,然后同

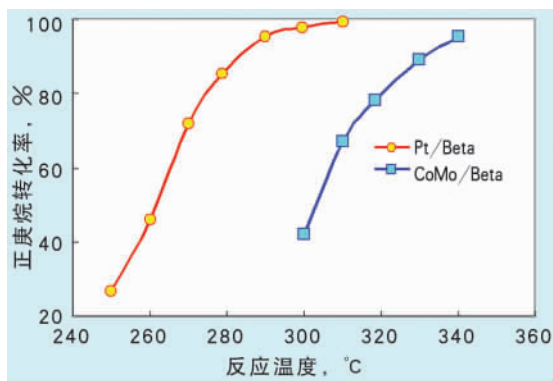


图11 金属种类对活性的影响

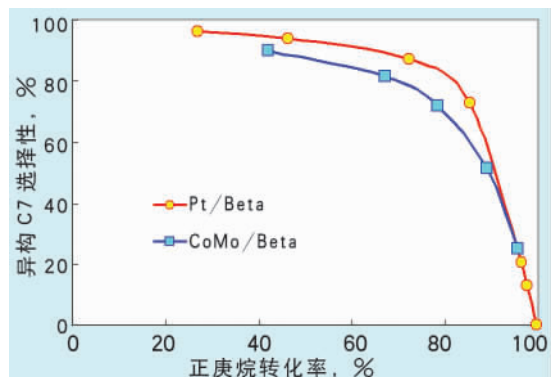


图12 金属种类对选择性的影响

氧化铝 1:1 混合压片,即得到催化剂(Pt0.3/Beta)+Al₂O₃(即前文所指的 Pt/Beta),这种催化剂被认为金属活性中心和酸性活性中心是较为接近的;第二种催化剂是将贵金属 Pt 直接负载在氧化铝上,然后同 Beta1:1 混合压片,即得到催化剂(Pt 0.3/Al₂O₃) + Beta,这种催化剂被认为金属活性中心和酸性活性中心是较为疏远的。

如图 13 和图 14 所示,实验表明(Pt 0.3/Beta)+Al₂O₃ 同(Pt 0.3/Al₂O₃) + Beta 相比,在相同的反应条件下,转化率有所差别,前者初期转化率同后者基本完全相同,随温度升高,前者转化率低于后者;从选择性看,前者的选择性远远高于后者。两者催化剂在活性和选择性上体现出的差别,从一个侧面反映出烷烃双功能异构化的反应途径。

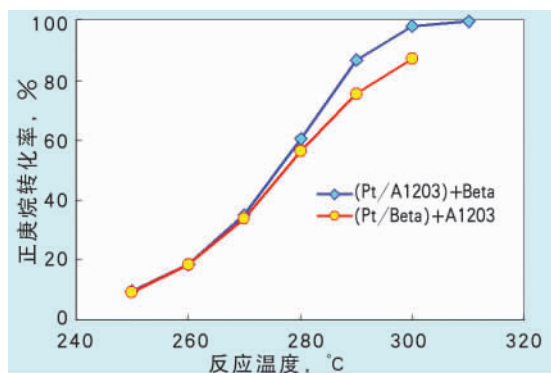


图 13 活性中心距离对活性的影响

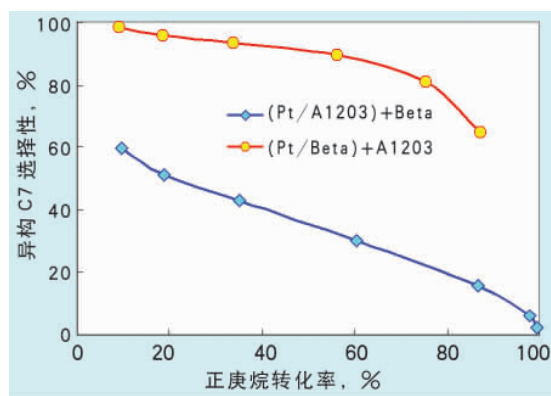


图 14 活性中心距离对选择性的影响

(Pt 0.3/Beta)+Al₂O₃ 金属中心和酸中心的距离要远远小于(Pt 0.3/Al₂O₃) + Beta,意味着在前者催化剂的酸中心上吸附的烃类停留时间较短,二次反应少。当两类活性中心距离较大时,烃类分子在酸中心上停留时间延长,导致一方面裂化反应较多;同时发现还有二聚反应的发生,其结果是反应生成 C₅、C₆ 较多。因此要提高双功能临氢异构化催化剂的异构化选择性,加强酸中心和金属活性中心的配合是特别重要的。

3.3 工业应用

在大量基础研究的基础上,根据油品的实际情况,开发了有利于汽油烃类异构化反应的催化剂及相应的催化裂化汽油加氢脱硫降烯烃技术(简称 RIDOS 技术)。该技术的特点是能同时大幅度降低催化裂化汽油中的烯烃含量和硫含量,同时不过多影响其辛烷值。

表 8 为 RIDOS 技术的工业应用结果。结果表明,燕山高烯烃催化汽油经过 RIDOS 装置加工后,烯烃含量和硫含量可以大幅度降低。其中加氢改质汽油烷烃的异正比为 5.8,同直接加氢汽油的 2.7 相比,烷烃异正比提高了 3.1,说明 RIDOS 技术所采用的催化剂具有较好的异构化功能。

表 8 标定原料及产品性质

样品名称	方案 1		方案 2	
	FCC 汽油	RIDOS 汽油	FCC 汽油	RIDOS 汽油
硫含量, μg/g	182	13	190	50
氮含量, mg/g	65	5	62	9
蒸气压, kPa	58.0	68.8	57.4	65.1
烯烃, %	49.5	18.9	48.6	27.7
芳烃, %	14.4	15.9	14.0	15.4
RON	90.2	87.0	90.1	88.9
MON	78.8	78.9	78.7	79.0
RON 损失		3.2		1.2
抗爆指数损失		1.55		0.5

4 结论

- 1) 将汽油中的直链烷烃异构成支链烷烃,可以弥补由汽油烯烃饱和造成的辛烷值损失。
- 2) 研究正庚烷异构化反应发现, 烃类转化率高同分子筛的酸强度有关,酸性越高,催化剂低温越高。同时分子筛的结构对产品选择性有显著影响。大孔分子筛异构产品的收率高。
- 3) 通过对分子筛外表面进行修饰发现, 异构化反应在分子筛的内外表面同时进行。低温时以外表面反应为主;升高反应温度,内部反应随之发挥重要作用。
- 4) 要保持加脱氢功能和酸催化功能的平衡,不仅需要考虑到 2 种活性中心在数量上的匹配,同时还要考虑到 2 种活性中心的空间距离。
- 5) 在基础研究的基础上开发的烃类异构化催化剂应用于工业装置,表现了良好的特性。

参考文献(References)

- [1] Rubin M K, Chu P. Composition of synthetic porous crystalline material, its synthesis and use[P]. US 4954325, 1990-09-04
- [2] Corma A, Corell C, Llopis F, et al. Proposed pore volume topology of zeolite MCM-22 based on catalytic tests[J]. Appl. Catal. A, 1994, 115(1): 121~134
- [3] Souverijns W, Verrelst W, Vanbutsele G, et al. Micropore structure of zeolite MCM-22 as determined by the decane catalytic test reaction[J]. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1994, (14): 1 671~1 672
- [4] Corma A, Corell C, Pérez-Pariente A, et al. Adsorption and catalytic properties of MCM-22: The influence of zeolite structure [J]. Zeolites, 1996, 16(1): 7
- [5] Sastre G, Chica A, Corma A. On the Mechanism of Alkane Isomerisation (Isodewaxing) with Unidirectional 10-Member Ring Zeolites. A Molecular Dynamics and Catalytic Study[J]. J. Catal, 2000,195(2): 227~236

(责任编辑 李慧政)

·图片科技新闻·

美国“发现”号航天飞机终于成功发射升空

美国东部时间 7 月 26 日 10 点 39 分,自 7 月 13 日因燃料传感器存在故障被取消发射后,美国“发现”号航天飞机在肯尼迪航天中心终于发射升空。这是自 2003 年 2 月 1 日“哥伦比亚”号航天飞机失事后,时隔两年半美国首次成功发射航天飞机。“发现”号将在升空后的第 3 天中午与国际空间站对接,将随机携带的仪器和供给搬至空间站,并把堆积在空间站的垃圾和旧仪器带回地面。“发现”号此行预计历时 13 天,宇航员计划在太空行走 3 次,主要任务是进行修理技术试验。



图 1 发射成功



图 2 宇航员合影



图 3 雷达跟踪