正庚烷在 HZSM-5 催化剂上的催化裂解行为

胡晓燕 李春义* 杨朝合

(中国石油大学(华东)重质油国家重点实验室, 山东 青岛 266555)

摘要: 以正庚烷为轻质直馏石脑油中烷烃的模型化合物, 研究了它在 HZSM-5 催化剂上的裂解反应, 并与 1-庚烯裂解反应进行了对比, 考察了水热处理和载体性质对裂解反应的影响. 结果表明: 正庚烷裂解产物中的氢气、甲烷和乙烷等小分子烷烃的含量远高于 1-庚烯裂解的情况, 推测主要由烷烃独特的单分子裂解路径造成, 并且液化气(LPG)中丙烯、丁烯等低碳烯烃含量低; 催化剂经水热处理后, 酸量急剧减少, 并且强 B 酸(Brönsted acid)的相对含量减少, 导致催化剂的活性显著降低, 氢转移反应减少, 裂化气中烯烃含量显著提高. 同时, 产物中 C₃/C₄ 的摩尔比降低, 推测裂解反应中单分子路径的几率减少. 载体对于正庚烷的裂解反应行为也有较大的影响, 载体中 L 酸(Lewis acid)的存在, 对于正庚烷的转化有促进作用, 提高了双分子裂解路径在初始反应中所占的比例. 总体来说, 与烯烃分子相比, 烷烃具有较低的反应活性和烯烃选择性, 因此对于在分子筛类催化剂上的催化裂解反应以生产低碳烯烃来说, 并不是一种理想的原料.

关键词: 催化裂解; HZSM-5; 单分子裂解; 低碳烯烃选择性; 酸性; 载体; C₃/C₄ 摩尔比

中图分类号: O643

Catalytic Cracking Behavior of *n*-Heptane over HZSM-5 Catalyst

HU Xiao-Yan LI Chun-Yi* YANG Chao-He

(State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Qingdao 266555, Shandong Province, P. R. China)

Abstract: The catalytic cracking of *n*-heptane, which was selected as a model compound for the paraffin of light straight-run naphtha, was studied over HZSM-5 catalyst in a fixed-bed microreactor. Its catalytic behavior was compared with that of 1-heptene and the effects of hydrothermal treatment and catalyst carrier were evaluated. The results showed that compared with the cracking of 1-heptene, the concentration of hydrogen, methane, and ethane was much higher in the cracked gas obtained from the cracking of *n*-heptane. We concluded that this mainly originated from the monomolecular cracking pathway while the content of propylene and butylene in liquefied petroleum gas (LPG) was much lower. Upon hydrothermal treatment, the total amount of acid decreased sharply, especially the strong Brönsted acid (B acid) sites, leading to a steep decline in catalytic activity. This was accompanied by the improved propylene/propane and butylene/butane molar ratios in the products. Meanwhile, the ratio between the C₃ and C₄ products decreased, suggesting a decrease in the occurrence of monomolecular cracking. The carrier also significantly influenced the cracking behavior of *n*-heptane. We found that the presence of Lewis acid (L acid) sites in the carrier improved the *n*-heptane conversion and promoted the bimolecular cracking pathway. Generally, compared with the olefin reactant, paraffin usually shows much lower reactivity and light olefin selectivity and, therefore, it is not a desirable feed for the catalytic cracking reaction over the zeolite catalyst for the purpose of light olefin production.

Key Words: Catalytic cracking; HZSM-5; Monomolecular cracking; Light olefin selectivity; Acidity; Carrier; C₃/C₄ molar ratio

Received: July 12, 2010; Revised: September 1, 2010; Published on Web: October 14, 2010.

*Corresponding author. Email: chyli@upc.edu.cn; Tel: +86-532-86981862.

The project was supported by the National Key Basic Research Program of China (973) (2006CB202505).

国家重点基础研究发展规划项目(973) (2006CB202505)资助

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

乙烯、丙烯等低碳烯烃是石油化工的基础有机原料, 目前主要由石脑油管式炉蒸汽裂解法生产。然而, 传统的蒸汽裂解法并不能满足当前市场对于丙烯的需求形势, 并且, 它具有高能耗, 高排放, 高设备投资等方面缺点^[1]。而石脑油催化裂解, 有望通过催化剂的引入, 降低C—C键和C—H键断裂的活化能, 使反应以催化裂解为主导, 从而从根本上解决以上问题。

烷烃作为直馏石脑油的主要组分, 是蒸汽裂解的理想原料, 但其催化裂解活性较低。Corma等人^[2]研究了直馏和催化裂化石脑油在添加ZSM-5助剂的Y型催化剂上的裂解情况, 结果表明直馏石脑油仅在高苛刻度的反应条件下发生裂解, 产生大量干气; 而催化裂化石脑油中有较高含量的烯烃, 在催化裂解反应条件下可获得高收率的丙烯和丁烯。李春义等人^[3-4]研发的“两段提升管催化裂化多产丙烯”, 采用二段提升管回炼汽油时发现^[5], 轻汽油中的烷烃组分几乎不参与裂解反应。

通过以上分析, 我们认为有必要对石脑油中的轻质烷烃的催化裂解反应单独进行研究。尽管已有不少类似的相关前期工作, 但多集中于在单纯的分子筛上对反应动力学和路径等方面进行探讨^[6-12], 或着眼于分子筛本身的性质对于裂解反应的影响^[13-16], 而鲜见将分子筛活性组分制备成含载体的催化剂以及载体或该催化剂的性质对于裂解反应的影响。因此, 本文以正庚烷作为轻质石脑油中烷烃的模型化合物, 选取对于低碳烯烃具有良好选择性的HZSM-5为活性组分, 对正庚烷在HZSM-5催化剂上的裂解反应进行研究, 将其与1-庚烯的裂解反应进行对比, 探讨了二者产物分布的差异及其原因; 并对水热处理和催化剂载体性质的影响进行考察, 进一步探讨了烷烃裂解反应的特点。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

催化剂均以HZSM-5分子筛(Si/Al原子比为38, 实验室自制)为活性组分, 采用半合成法制备, 即将分子筛、载体和粘结剂按一定的比例混合搅拌, 再烘干、焙烧、筛分, 取粒径为88–200 μm 的颗粒备用。

催化剂的水热处理在100%水蒸气下进行, 通过改变处理温度、水蒸气流量以及处理时间以实现不同水热处理强度, 从而获得具有不同酸性质的老化剂。将未经水热处理的HZSM-5催化剂记为F; 在

650 $^{\circ}\text{C}$, 水流量为0.4、0.6、0.8、1.0 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 分别处理2、4、6、8 h的老化剂记为HT650-1、HT650-2、HT650-3、HT650-4; 而在700和750 $^{\circ}\text{C}$ 相同水流量和处理时间下的老化剂记法与上相同, 即HT700(750)-1 (2, 3, 4)。

1.2 催化剂的表征方法

催化剂的晶相分析采用荷兰帕纳科公司的X'Pert PRO MPD型X射线衍射仪测定, $\text{Cu K}\alpha$ 辐射源($\lambda=0.15406 \text{ nm}$), 管电压40 kV, 管电流40 mA, 扫描速率 $2 (^{\circ}) \cdot \text{min}^{-1}$, 扫描范围为 5° – 75° 。

采用美国Micromeritics公司的ASAP 2010型多功能吸附仪, 以高纯 N_2 作为吸附介质, 液氮(77 K)为冷阱, 依据静态低温吸附容量法进行有关结构参数的测定。

催化剂的酸性在美国Thermo Nicolet公司的Nexus型傅里叶变换红外(FT-IR)光谱仪上进行测定。以吡啶为探针分子, 采用原位漫反射法进行测定, 200 $^{\circ}\text{C}$ 脱附物理吸附测定其总酸量, 450 $^{\circ}\text{C}$ 脱除中强酸吸附测定其强酸量。1540和1450 cm^{-1} 处的峰分别代表B酸(Brönsted acid)位和L酸(Lewis acid)位。

1.3 催化剂的反应性能评价

在固定床微型反应实验装置上, 以正庚烷为原料, 通过六通阀切换进料, 定量管中原料(质量为1.2 g)在载气的推动下进入反应器与催化剂接触完成反应, 在以下实验中, 催化剂装填量为2–5 g, 载气流速均设为30 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 反应温度为500–550 $^{\circ}\text{C}$ 。反应后收集的气体产物用Varian公司的GC-3800气相色谱仪分析 C_1 – C_5 烃类组成及 H_2 和 N_2 的含量; 液体产物主要为处于汽油馏分的一部分烃类, 通过惠普公司的HP5890II气相色谱仪进行定量分析。

产物*i*收率=(产物质量×产物中*i*含量/进料量)×100%。

2 结果与讨论

2.1 HZSM-5催化剂上正庚烷与1-庚烯裂解反应对比

在500 $^{\circ}\text{C}$ 常压反应条件下, 对于正庚烷和1-庚烯在HZSM-5催化剂上的裂解反应进行了对比考察(见表1)。由表1中数据可以看出, 在相同的反应条件下, 未经水热处理的HZSM-5催化剂上1-庚烯的裂解活性远高于正庚烷。尽管正庚烷的转化深度较低, 然而其裂解产物中氢气, 以及一些小分子烷烃,

表1 正庚烷与1-庚烯在HZSM-5 催化剂上裂解反应性能对比

Table 1 Comparison of cracking results of *n*-heptane and 1-heptene over HZSM-5 catalysts

	<i>n</i> -heptane	1-heptene
Conversion (%) [*]		
	43.744	94.529
Product	Yield (%) [*]	
H ₂	0.154	0.055
CH ₄	0.328	0.162
C ₂ H ₆	1.725	0.376
C ₂ H ₄	2.658	4.489
C ₃ H ₈	12.119	5.753
C ₃ H ₆	6.872	22.510
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	2.019	3.729
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	4.285	1.972
<i>trans</i> -C ₄ H ₈	1.052	4.956
1-C ₄ H ₈	0.826	3.687
<i>i</i> -C ₄ H ₈	2.357	12.254
<i>cis</i> -C ₄ H ₈	0.789	3.738
arene	1.931	4.452
dry gas	5.497	5.082
LPG	40.211	58.600
Relative selectivity ^{**}		
C ₃ H ₆ /C ₃ H ₈	0.594	4.099
C ₄ H ₈ /C ₄ H ₁₀	0.825	4.476
C ₃ /C ₄	2.213	1.238

^{*}mass fraction, ^{**}molar ratio; LPG: liquefied petroleum gas

如甲烷、乙烷收率远高于1-庚烯裂解的情况。从裂解气组成分布来看, 1-庚烯裂解气体产物中烯烃含量和异构烃含量均较高。二者裂解的干气收率相差不大, 但1-庚烯裂解所得的液化气明显高于正庚烷裂解的液化气收率, 并且前者的液化气产物以烯烃为主。

对于正庚烷和1-庚烯的裂解反应, 从物料平衡的角度来看, 前者应生成一个较小的烷烃分子和一个较小的烯烃分子; 而后者应生成两个较小的烯烃分子。为了比较二者裂解反应中氢转移反应发生的相对几率, 将它们的氢转移指数进行比较。考虑到使用两种不同的原料, 我们定义了两种氢转移指数计算方法。对于1-庚烯, 其液化气中丙烷和丁烷完全是氢转移反应的结果, 因此其氢转移反应应用 $(n(C_3^0)+n(C_4^0))/(\sum n(C_3)+\sum n(C_4))$ 的计算结果来衡量, 式中 $n(C_3^0)$, $n(C_4^0)$, $\sum n(C_3)$, $\sum n(C_4)$ 分别代表产物中丙烷, 丁烷, C₃混合物(丙烷和丙烯)和C₄混合物(丁烷和丁烯)的摩尔含量。而对于正庚烷, 裂解反应往往生成相同摩尔数的小分子烯烃和烷烃, 即丙烷和丁烷仅有部分是氢转移反应的结果, 考虑到氢转移

反应中往往由两个烯烃分子生成一个烷烃分子和另一个芳烃分子, 用式 $(n(C_3^0)+n(C_4^0)-n(C_4^0)-n(C_3^0))/2/(\sum n(C_3)+\sum n(C_4))$ 的结果来衡量其氢转移反应, 其中 $n(C_3^0)$ 和 $n(C_4^0)$ 分别代表丙烯和丁烯产物的摩尔含量。由此计算, 在上述实验结果中, 正庚烷和1-庚烯的结果分别为0.102和0.187; 也就是说, 尽管正庚烷的裂解产物中烷烃含量看上去远高于1-庚烯裂解产物, 但实际上前者的氢转移反应程度远低于后者。1-庚烯裂解反应中较高的氢转移反应发生几率推测主要是由于其初级产物中较高的烯烃浓度造成的。因此, 正庚烷裂解反应中液化气中烯烃含量低的主要由烷烃分子本身的裂解特性造成, 而并非是更高的氢转移反应几率。从C₃和C₄烃类产物的相对比例来看, 理论上, C₇链烃的裂解应产生相等摩尔量的C₃和C₄, 但考虑到二次反应等因素的影响, C₄烃的反应活性高于C₃烃, 因此, C₃/C₄的摩尔比值一般都大于1; 在本实验中, 正庚烷和1-庚烯裂解产生的C₃/C₄的摩尔比值均大于1, 值得注意的是, 前者裂解产物中C₃/C₄明显高于后者, C₄产物的二次反应显然不足以很好地解释上述现象。

实际上, 不同于烯烃, 烷烃的裂解反应, 目前普遍认为可以按照两种方式进行^[11,17-18]: 即双分子裂解路径(bimolecular cracking route/ β -cracking)和单分子裂解路径(monomolecular cracking route/protolytic cracking)。前者即经典的碳正离子反应机理, 烷烃分子通过双分子氢转移反应生成某三配位的正碳离子, 然后经历 β -断裂等一系列反应生成其他烃类产物。而后者为Hagg 和 Dessau 提出的五配位碳正离子机理, 他们认为, 烷烃可以与强的质子酸相结合而形成五配位碳正离子(又称鎓碳离子), 该碳正离子可进一步裂解生成氢气以及甲烷、乙烷等小分子烷烃^[18]。根据该理论, 催化裂解反应中, 干气的生成并不是单纯的热裂化反应的结果。在上述实验结果中, 正庚烷裂解气体产物中氢气、甲烷、乙烷等含量远高于1-庚烯裂解的结果, 推测正是由于正庚烷的单分子裂解路径造成的。参考前人研究成果^[19-20], 推测正庚烷单分子裂解干气的生成过程, 如图1所示。在实际的裂解过程中, 双分子和单分子两种反应路径并不是单独存在的, 它们往往相伴进行, 密不可分, 二者发生的相对几率受到反应条件及催化剂性质等多方面因素的影响, 并对产物分布起着决定性作用。Wielers 等人^[21]提出了“裂化机理比率(CMR)”的概念, 其计算方法为 $CMR=(n(C_1)+$

图1 正庚烷单分子裂解生成干气的反应路径

Fig.1 Proposed formation pathways of dry gas components from monomolecular cracking of *n*-heptane

$\sum n(C_2)/n(i\text{-butane})/n(C_1)$, $\sum n(C_2)$, $n(i\text{-butane})$ 分别代表甲烷, C_2 产物和异丁烷的摩尔含量), 用于表示单分子质子化裂解反应机理和双分子反应机理之间的发生比例. 将上述正庚烷裂解的结果进行计算, 该反应的CMR值为5.0, 这表明单分子裂解路径发挥了显著的作用^[21].

考虑到上面所讨论的正庚烷单分子裂解路径, C_3 烃除了可以通过常规的 β -断裂方式生成以外, 还可通过五配位碳正离子的单分子裂解方式产生, 该反应易在较靠近C—C链的端位附近发生C—C键或C—H键的断裂, 生成一个较大的烯烃分子, 从而可以进一步裂解. 因而, 正庚烷裂解反应中, C_3 烃的生成路径多于 C_4 烃, 这正解释了正庚烷裂解产物中 C_3/C_4 的摩尔比值高于1-庚烯裂解的结果, C_3/C_4 的摩尔比值在一定程度上也反映了单分子裂解路径的相对几率^[22].

2.2 水热处理对于 HZSM-5 催化剂上正庚烷裂解反应的影响

表2中列出了 HZSM-5 新鲜剂和经不同条件水

热处理后的老化剂的比表面积、孔径, XRD 和酸性物质结果, 以及相关的反应参数. 水热处理对催化剂中 HZSM-5 分子筛的特征衍射峰的强度产生了影响, 2θ 在 $\sim 8^\circ$ 处衍射峰的强度提高, 而 2θ 在 $\sim 23^\circ$ 处衍射峰强度有所降低, 这说明水热处理对分子筛的晶形产生了一定的影响; 从表2中数据可见, 水热处理后分子筛的结晶度降低, 且随着处理苛刻度的提高而进一步下降, 其中将水热处理温度升至 750°C 时分子筛的结晶度下降最明显. 从比表面和孔结构性来看, 水热处理后催化剂的比表面积降低, 这可能是水热处理过程中骨架 Al 部分脱落造成微孔部分堵塞以及载体在水热条件下发生部分烧结所致^[23]; 微孔平均孔径均维持在 $0.55\text{--}0.56\text{ nm}$ 左右, HZSM-5 分子筛微孔得到了较好的保留. 从上述结果我们看出, 尽管水热处理造成了 HZSM-5 催化剂比表面积和结晶度在一定程度上的下降, 但总体来说分子筛的晶形结构得到了较好的保留.

对于某种特定结构的分子筛催化剂, 酸性是影响其催化反应性能的重要因素. 采用吡啶吸附红外

表2 HZSM-5 新鲜催化剂和不同条件下老化后的催化剂的性质汇总及相关反应参数
Table 2 Characterization and reaction results of fresh and aged HZSM-5 catalysts

Sample	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{mic}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	D_{mic}/nm	Relative crystallinity (%)	B_s/B_w amount ratio	L_s/L_w amount ratio	C_3/C_4 molar ratio	Arene yield (%)
F	165.18	92.436	0.56	100.0	19.27	0.99	3.78	16.51
HT650-1	160.32	89.993	0.55	99.6	0.53	0.93	3.16	0.80
HT650-2	153.57	89.772	0.55	99.0	0.42	0.91	3.04	0.58
HT650-3	150.29	87.128	0.55	99.1	0.43	0.87	2.85	0.49
HT650-4	150.07	87.133	0.56	98.7	0.39	0.79	2.98	0.33
HT700-2	148.66	86.292	0.56	95.0	0.31	0.26	2.93	0.31
HT750-2	123.28	80.104	0.55	86.5	0.28	0.24	2.76	0.28

F denotes fresh HZSM-5 catalyst without hydrothermal treatment; HT650-1, HT650-2, HT650-3, HT650-4, HT700-2, and HT750-2 denote HZSM-5 catalyst hydrothermally treated under 100% steam with different conditions, which were $650^\circ\text{C}/2\text{ h}/0.4\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ of water, $650^\circ\text{C}/4\text{ h}/0.6\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ of water, $650^\circ\text{C}/6\text{ h}/0.8\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ of water, $650^\circ\text{C}/8\text{ h}/1.0\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ of water, $700^\circ\text{C}/4\text{ h}/0.6\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ of water, $750^\circ\text{C}/4\text{ h}/0.6\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ of water, respectively. B_s/B_w : ratio of strong B acid amounts to weak B acid amounts; L_s/L_w : ratio of strong L acid amounts to weak L acid amounts;

S_{BET} : BET specific surface area, S_{mic} : micropore specific surface area, D_{mic} : micropore average diameter

光谱法测定了未经水热处理和经过不同条件处理的催化剂的酸性质,如图2所示。可以看出,未经水热处理的ZSM-5催化剂具有较为丰富的酸性位(图2(a)所示),且B酸位以强酸为主(图2(b)所示);经过水热处理后,总酸量迅速下降,随着水热处理强度的提高,催化剂上的酸量不断降低。我们还可以看出,催化剂上的强酸量更易受水热处理的影响。表2中列出了新鲜剂与不同处理条件下的老化剂的强B酸量与弱B酸量,以及强L酸量与弱L酸量的比值;在新鲜的HZSM-5催化剂上,B酸以强B酸为主,强B酸量与弱B酸量的比例高达19.27,而强L酸与弱L酸的酸量相近;经过水热处理后,无论是B酸还是L酸,强酸量与弱酸量的比值均明显下降,其中前者在水热处理后下降得尤为明显,在这些老化剂上,强B酸量均远低于弱B酸量,例如在经过750℃,水流量为0.6 mL·min⁻¹处理4 h后,强B酸量还不及弱B酸量的1/3(比值为0.28)。

我们对新鲜以及经水热处理后的HZSM-5催化剂在固定床微反应实验装置上于550℃的反应温度

图2 HZSM-5催化剂的吡啶吸附红外谱图

Fig.2 Pyridine-FT-IR spectra of HZSM-5 catalyst
(a) the change of total acid amounts, (b) the change of strong acid amounts; The total and strong acid amounts were denoted by the corresponding bands in the pyridine-FT-IR spectra after desorption at 200 and 450℃, respectively

下进行了活性测试,主要结果如图3、4所示。

正庚烷在不同催化剂上的转化率如图3所示。未经水热处理的新鲜HZSM-5催化剂上对正庚烷的转化具有较高的反应活性,转化率可达~81%(质量分数)。然而,经过水热处理后,催化剂活性迅速下降,在650℃,水流量为0.4 mL·min⁻¹下100%水蒸气连续处理2 h后,催化剂的原料的转化能力下降了50%;并且随着水热处理温度的提高,水蒸气处理量的增大,催化剂对原料的转化率降低;然而随着处理强度的进一步提高,催化剂对原料的转化能力的降低幅度变小,尤其是在较高的处理温度下,水蒸气流量的增加对它的影响微乎其微。由此可见,水热处理温度对催化活性的影响大于水蒸气流量对其的影响,并且温度的影响亦随着温度的进一步提高而削弱。而催化剂的酸量,尤其是B酸量也呈现相似的变化趋势,如图2所示,催化剂一旦经过水热处理,酸量急剧下降,随着水热处理条件苛刻度的提高,酸量进一步下降,但下降幅度减少。由上述二者变化趋势的相似性,推测催化剂活性的降低主要是由酸量的减少引起的;对于一定的某种分子筛催化剂和反应,酸性是影响催化活性的主要因素。

正庚烷在不同处理条件催化剂上的裂解反应主要气相产物的收率如图4所示。从各产物总体变化趋势来看,均与转化率变化情况相似。即催化剂经水热处理后,产物收率均经历了陡然降低然后趋于平稳的变化过程。未经水热处理的HZSM-5催化剂上能够达到较理想的转化率,然而其主要气体产物收率为: H₂~0.73%, CH₄~3.53%, C₂H₄~8.96%, C₂H₆~7.20%, C₃H₆~10.42%, C₃H₈~32.00%, C₄H₈~4.57%, C₄H₁₀~10.34%, 由其裂解产物分布不难看出,其气体产物中氢气,以及甲烷、乙烷等小分子烷烃含量高,

图3 不同水热处理强度HZSM-5催化剂上正庚烷的转化率
Fig.3 Conversion of *n*-heptane on HZSM-5 catalysts hydrothermally treated with different severity

图4 不同水热处理强度 HZSM-5 催化剂上正庚烷裂解主要气体产物收率

Fig.4 Yields of gaseous products of *n*-heptane on HZSM-5 catalysts hydrothermally treated with different severity

与之前的讨论相同,这主要是由正庚烷的单分子裂解反应造成的;液化气中烯烃度低,烷烃含量高,很可能是由于新鲜催化剂上丰富的酸性位而导致过多的氢转移反应造成的.经过水热处理后,催化剂酸量减少,造成其转化能力降低,同时,产物分布也得到了改善,烯烃度提高,如经过 650 °C,水流量 $0.6 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的 100% 水蒸气处理 4 h 后,催化剂上主要气体产物收率分别为: $\text{H}_2 \sim 0.15\%$, $\text{CH}_4 \sim 0.60\%$, $\text{C}_2\text{H}_4 \sim 3.50\%$, $\text{C}_2\text{H}_6 \sim 2.37\%$, $\text{C}_3\text{H}_6 \sim 8.50\%$, $\text{C}_3\text{H}_8 \sim 3.82\%$, $\text{C}_4\text{H}_8 \sim 3.50\%$, $\text{C}_4\text{H}_{10} \sim 1.84\%$.此外,水热处理后的催化剂对丙烯、丁烯的选择性得到提高,乙烯选择性下降,丙烯/乙烯收率比增加.

比较图 4 中的各图,我们发现,各气体产物的收率均随着水热处理条件强度的提高而降低,但程度不尽相同,这与催化剂的酸性质密切相关.相比于 C_3 、 C_4 烃类, H_2 以及 C_1 、 C_2 烃类收率对催化剂的水热处理更加敏感,即催化剂一经水热处理,其收率急剧下降;而水热处理苛刻度的进一步提高对它们的影响较小.如前所述,在本文实验条件下, H_2 和 C_1 、 C_2 产物主要由单分子裂解的方式产生;而该路径以烷烃分子在强 B 酸位上形成五配位碳正离子为前提条件.根据前面所讨论的酸性结果,对于新鲜催化剂,

不仅其酸量远高于老化后的催化剂,并且强 B 酸的相对比例(强 B 酸量/弱 B 酸量比值)也较高.在 2.1 节中我们已经讨论过 C_3/C_4 的比值可以在一定程度上反映单分子裂解反应发生的相对几率.由表 2 中数据看到,新鲜催化剂上的裂解产物中 C_3/C_4 比值高于老化后的催化剂,并且随着水热处理苛刻度的增加该比值进一步下降,说明单分子裂解反应几率的减少.由以上分析,我们发现,不论是从催化剂酸性还是从裂解产物的相对选择性的角度来看,新鲜催化剂上的单分子裂解反应发生几率较高.然而,单分子裂解反应一般会导致较高的裂解产物烯烃选择性,而在本实验结果中,新鲜催化剂上裂解产物液化气中以烷烃为主,烯烃选择性远低于老化后的催化剂上的结果;并且,新鲜催化剂上的芳烃收率和选择性远远高于老化后的催化剂上的结果,由此推测造成上述现象的主要原因是氢转移反应.在新鲜催化剂上,烷烃分子的初始裂解反应尽管以五配位碳正离子的单分子裂解方式为主,但由于催化剂表面较高的 B 酸密度,极易发生进一步的双分子氢转移反应,从而造成了产物中小分子烷烃含量和芳烃含量增加.

2.3 HZSM-5 催化剂载体性质对于正庚烷裂解反应的影响

载体性质对于烃类的裂解反应有较明显的影响. 为了简化研究, 选取两种常见, 并且有代表性的SiO₂和Al₂O₃为HZSM-5分子筛的载体, 考察载体的性质对于正庚烷裂解反应的影响.

2.3.1 SiO₂和Al₂O₃负载 HZSM-5 催化剂反应性能对比

由表3可以看出, 对于正庚烷在SiO₂和Al₂O₃负载的HZSM-5新鲜催化剂上的裂解反应, 550℃的反应条件下均获得了高于50%的转化率. 以Al₂O₃为载体的催化剂活性明显高于以SiO₂为载体的活性. 二者的裂解产物中均有较高含量的氢气、甲烷及乙烷, 推测主要是由于单分子裂解反应造成的. HZSM-5/Al₂O₃催化剂上的裂解气体中小分子烯烃的相对选择性较差, 液化气中烯烃度低, 氢气收率仅略高于HZSM-5/SiO₂催化剂; 同时, HZSM-5/Al₂O₃的液体裂解产物中芳烃收率较高, 由此推测, 这主要是较高的氢转移活性造成的.

2.3.2 SiO₂和Al₂O₃载体性质表征

对于SiO₂和Al₂O₃载体的酸性质以及比表面积和结构性质进行了表征, 如图5和表4所示.

表3 HZSM-5 催化剂中载体对于催化反应性能的影响结果
Table 3 Effects of SiO₂ and Al₂O₃ carriers on catalytic performances of HZSM-5 catalysts

	HZSM-5/SiO ₂	HZSM-5/Al ₂ O ₃
Reactant	Conversion (%)	
<i>n</i> -heptane	58.684	73.074
Product	Yield (%)	
H ₂	0.236	0.273
CH ₄	0.776	1.338
C ₂ H ₆	3.366	3.992
C ₂ H ₄	7.131	6.112
C ₃ H ₈	13.084	19.386
C ₃ H ₆	13.090	9.226
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	1.816	3.438
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	5.572	5.306
<i>trans</i> -C ₄ H ₈	1.612	1.174
1-C ₄ H ₈	1.362	0.976
<i>i</i> -C ₄ H ₈	3.104	2.123
<i>cis</i> -C ₄ H ₈	1.243	0.897
arene	1.481	8.882
dry gas	11.509	11.714
LPG	40.884	42.525

	Relative selectivity	
C ₂ H ₄ /C ₂ H ₆	2.270	1.640
C ₃ H ₆ /C ₃ H ₈	1.048	0.499
C ₄ H ₈ /C ₄ H ₁₀	1.026	0.612
C ₃ /C ₄	2.230	1.940

reaction temperature: 500℃

由图5可见, 所使用的Al₂O₃载体表面拥有丰富的L酸位, 基本不含B酸; 而SiO₂表面没有检测到B酸和L酸位的存在. 初步推测, Al₂O₃中的L酸位在一定程度上促进了正庚烷的转化. L酸可以通过剥夺烷烃分子上的一个氢负离子而形成三配位碳正离子^[24-25], 该三配位碳正离子通过双分子路径生成新的碳正离子或裂解生成小分子烃类, 从而提高了双分子裂解路径在初始反应中所占的比例. 从裂解产物中C₃/C₄摩尔比值来看, 前者大于后者, 也在一定程度上说明了后者的单分子裂解几率较低, L酸在其中发挥了重要的作用.

表4列出了SiO₂和Al₂O₃载体比表面和孔结构性质的相关数据. 所使用的SiO₂载体的比表面积很大, 可达415.2 m²·g⁻¹, 几乎是Al₂O₃载体的2.5倍; 它们的孔径分布均在介孔范围内, 应该不会对正庚烷的裂解产生扩散限制方面的影响. 根据2.3.1节中讨论的结果, HZSM-5/Al₂O₃催化剂上的氢转移反应活性较高. 这可能有两方面原因: HZSM-5分子筛可能会在SiO₂载体上获得更好的分散, 酸密度较低, 从而在一定程度上抑制了氢转移反应的发生; 另一方面, 不同载体与活性组分HZSM-5之间的作用力的差异也是一个重要原因.

由上面的结果我们发现, 尽管烷烃在未经水热处理的新鲜催化剂上的裂解反应可以获得较可观

图5 SiO₂和Al₂O₃载体的吡啶吸附红外光谱
Fig.5 Pyridine-FT-IR spectra of SiO₂ and Al₂O₃ carriers
desorption temperature: 200℃

表4 SiO₂和Al₂O₃载体的比表面积和孔结构性质
Table 4 Specific surface area and pore structure property of SiO₂ and Al₂O₃ carriers

Carrier	<i>S</i> _{BET} /(m ² ·g ⁻¹)	<i>V</i> /(cm ³ ·g ⁻¹)	<i>D</i> /nm
SiO ₂	415.2	1.07	7.85
Al ₂ O ₃	167.0	0.28	4.39

*S*_{BET}: specific surface area, *V*: total pore volume,

D: average pore diameter

的转化率, 但氢转移反应加剧, 产物中烷烃和芳烃含量高. 而在平衡的老化后的催化剂上烷烃反应活性低. 刘雪斌等人^[26-27]将氧气引入到烷烃的热裂解反应中, 发现氧气可以起到活化烷烃原料分子的作用, 但也易导致深度氧化产物 CO_x 的生成. 能否在烷烃的催化裂解体系中引入具有较好选择性的氧物种, 如晶格氧, 它又能否按预期活化烷烃原料分子, 提高原料转化率, 并且夺走适量的氢而提高产物低碳烯烃选择性, 是我们下一步的研究内容之一, 这对于石脑油催化裂解生产低碳烯烃十分有意义.

3 结 论

本文对正庚烷在 HZSM-5 催化剂上的裂解反应进行了研究, 并通过与 1-庚烯的裂解反应进行对比, 得到如下结论.

(1) 与 1-庚烯相比, 正庚烷的裂解活性低, 并且液化气中烯烃度远低于 1-庚烯裂解的情况; 经分析, 正庚烷裂解过程中氢转移反应几率实际上低于 1-庚烯裂解反应, 其产物中烯烃度低主要由烷烃本身的裂解造成.

(2) 正庚烷在新鲜的 HZSM-5 催化剂上可获得较理想的裂解活性, 但单分子裂解发生几率较高, 导致产物中氢气、甲烷、乙烷等产物含量高, 液化气产物中烯烃度低, 主要是由新鲜催化剂上较高的酸密度带来的氢转移反应造成.

(3) HZSM-5 催化剂经水热老化后, 其活性迅速下降; 氢气、甲烷、乙烷等产物, 相比于 C_3 和 C_4 烃类产物, 它们对于水热处理更加敏感; 同时, C_3/C_4 收率比随着水热老化强度的增加而下降, 推测在水热处理后的老化催化剂上, 正庚烷按单分子裂解路径的反应几率降低.

(4) 通过对 SiO_2 和 Al_2O_3 负载 HZSM-5 催化剂性能的对比, 我们推测, 氧化铝载体中 L 酸位的存在提高了正庚烷的转化率, 增加了双分子裂解反应路径在初始反应中的比例.

(5) 正庚烷裂解反应中, 产物中 C_3/C_4 的摩尔比值可作为衡量单分子裂解反应几率的参数, 该比值越大单分子裂解反应几率越高.

由此可见, 相比于相同分子结构的烯烃原料, 烷烃并不是催化裂解的理想原料. 提高烷烃的转化活性和产物中烯烃选择性, 是石脑油催化裂解需要解决的关键问题.

References

- 1 Ren, T.; Patel, M.; Blok, K. *Energy*, **2006**, *31*: 425
- 2 Corma, A.; Melo, F. V.; Sauvanaud, L.; Ortega, F. J. *Appl. Catal. A*, **2004**, *265*: 195
- 3 Li, C. Y.; Yuan, Q. M.; Chen, X. B.; Yang, C. H.; Shan, H. H.; Zhang, J. F. *J. China Univ. Petro. (Ed. Nat. Sci.)*, **2007**, *31*: 118 [李春义, 袁起民, 陈小博, 杨朝合, 山红红, 张建芳. 中国石油大学学报: 自然科学版, **2007**, *31*: 118]
- 4 Li, C. Y.; Yang, C. H.; Shan, H. H. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2007**, *46*: 4914
- 5 Duan, X. H.; Shan, H. H.; Chen, X. B.; Yang, C. H.; Li, C. Y. *Acta Petrolei Sinica (Petro. Pro. Sec.)*, **2008**, *24*: 28 [段秀华, 山红红, 陈小博, 杨朝合, 李春义. 石油学报: 石油加工, **2008**, *24*: 28]
- 6 Corma, A.; Planelles, J.; Sánchez-Marín, J.; Tomás, F. J. *Catal.*, **1985**, *93*: 30
- 7 Corma, A.; Montón, J. B.; Orchillés, A. V. *Appl. Catal.*, **1986**, *23*: 255
- 8 Corma, A.; Miguel, P. J.; Orchillés, A. V. *Appl. Catal. A*, **1994**, *117*: 29
- 9 Yan, L. J.; Fu, J.; He, M. Y. *Acta Petrolei Sinica (Petro. Pro. Sec.)*, **2000**, *16*: 15 [阎立军, 傅 军, 何鸣元. 石油学报: 石油加工, **2000**, *16*: 15]
- 10 Yan, L. J.; Fu, J.; He, M. Y. *Acta Petrolei Sinica (Petro. Pro. Sec.)*, **2000**, *16*: 6 [阎立军, 傅 军, 何鸣元. 石油学报: 石油加工, **2000**, *16*: 6]
- 11 Jolly, S.; Saussey, J.; Bettahar, M. M.; Lavalley, J. C.; Benazzi, E. *Appl. Catal. A*, **1997**, *156*: 71
- 12 Watson, B. A.; Klein, M. T.; Harding, R. H. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1996**, *35*: 1506
- 13 Wang, W. L.; Liu, B. J.; Zeng, X. J. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2008**, *24*: 2102 [王文兰, 刘百军, 曾贤君. 物理化学学报, **2008**, *24*: 2102]
- 14 Babitz, S. M.; Williams, B. A.; Miller, J. T.; Snurr, R. Q.; Haag, W. O.; Kung, H. H. *Appl. Catal. A*, **1999**, *179*: 71
- 15 Rane, N.; Kersbulck, M.; Santen, R. A.; van Hensen, E. J. M. *Microporous Mesoporous Mat.*, **2008**, *110*: 279
- 16 Marques, J. P.; Gener, I.; Lopes, J. M.; Ribeiro, F. R.; Guisnet, M. *Catal. Today*, **2005**, *107-108*: 726
- 17 Kissin, Y. V. *Catal. Rev.*, **2001**, *43*: 85
- 18 Corma, A.; Orchillés, A. V. *Microporous Mesoporous Mat.*, **2000**, *35-36*: 21
- 19 Long, J.; Wei, X. L. *Acta Petrolei Sinica (Petro. Pro. Sec.)*, **2007**, *23*: 1 [龙 军, 魏晓丽. 石油学报: 石油加工, **2007**, *23*: 1]
- 20 Planelles, J.; Sanchez-Marín, J.; Tomas, F. J. *Mol. Catal.*, **1985**, *32*: 365
- 21 Wielers, A. F. H.; Vaarkamp, M.; Post, M. F. M. *J. Catal.*, **1991**, *127*: 51
- 22 Mirodatos, C.; Barthomeuf, D. *J. Catal.*, **1988**, *114*: 121
- 23 Luo, L. W.; Lu, R. Q. *J. Fuel Chem. Tech.*, **2004**, *32*: 606
- 24 Brait, A.; Koopmans, A.; Weinstabl, H. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1998**, *37*: 873
- 25 Tung, S. E.; McIninch, E. J. *Catal.*, **1968**, *10*: 166
- 26 Liu, X. B.; Xu, H. Y.; Li, W. Z.; Chen, Y. X. *Acta Petrolei Sinica (Petro. Pro. Sec.)*, **2004**, *20*: 88 [刘雪斌, 徐恒泳, 李文钊, 陈燕馨. 石油学报: 石油加工, **2004**, *20*: 88]
- 27 Zhang, C. L.; Zhu, H. O.; Liu, X. B.; Li, W. Z.; Xu, H. Y. *J. Fuel Chem. Tech.*, **2006**, *34*: 439 [张存龙, 朱海欧, 刘雪斌, 李文钊, 徐恒泳. 燃料化学学报, **2006**, *34*: 439]