

中国科学院化学物理研究所 研究报告集刊

第 1 集

科学出版社

43
6277

中国科学院化学物理研究所
研究报告集刊
第 1 集

編輯者	中国科学院化学物理研究所 研究报告集刊編輯委员会
出版者	科 学 出 版 社 北 京 朝 阳 門 大 街 117 号 北京市书刊出版业营业許可証出字第 061 号
印刷者	中 国 科 学 院 印 刷 厂
总經售	新 华 书 店

1964 年 5 月第 一 版	书号：2965 字数：88,000
1964 年 5 月第一次印刷	开本：787×1092 1/16
(京) 0001—3,200	印张：3 7/8

定 价：[科七]0.60 元

中国科学院化学物理研究所研究报告集刊

第 1 集

目 录

电子-酸性催化剂的杂交规律对其选择性的影响	林励吾、张馥良 (1)
硫化镍硅铝的酸性	萧光琰、湯煥毅、殷元騏 (9)
煤焦油中压加氢的研究 I. 古城子煤焦油中压液相加氢制取燃料及 化工原料	何学綸、林励吾、王 汾 (13)
煤焦油中压加氢的研究 II. 稀释剂对中压液相加氢的影响	何学綸、林励吾、王 汾 (19)
煤焦油中压加氢的研究 III. 影响中压液相加氢主要因素的考察	何学綸、林励吾、王 汾、刘振玉、蔡光宇、熊德富 (24)
烟煤低温焦油馏分的沸点与蒸气压	林鉄錚、范传熾 (31)
气相色谱柱中几个主要参数的考察(平衡常数、纵向扩散系数、传质 速率系数)	丁景羣、朱葆琳 (37)
氢和氘的吸附平衡	袁 权、章元琦 (48)

試 驗 方 法

几种微量、快速的石油产品試驗方法	林鉄錚、呂鴻珍、金在根、邹桂香、赵志勤 (53)
------------------------	----------------------------

电子-酸性催化剂的杂交规律对其选择性的影响

林励吾 张馥良

电子-酸性催化剂由电子型组分与酸性组分所组成。前者指 Pt, Ni, WS_2 (NiS) 和 MoO_3 等具有加(脱)氢催化反应性能的金属或金属氧(硫)化物; 后者指 $SiO_2-Al_2O_3$, Al_2O_3-HF (HCl) 和 Al_2O_3 等具有裂化、聚合、烯烃异构化等酸性反应性能者。

此类催化剂在世界各国的石油加工工业中获得日益广泛的应用, 成为汽油重整、烷烃异构化、重质芳烃裂化、烯烃中压聚合等工艺过程的核心部分。

烃类的大部分转化反应均能在此类催化剂上进行, 但人们又能根据需要, 用改变催化剂的组成与制法, 适当控制反应条件的方法以达到使反应朝所期望的方向进行的目的。此类催化剂的最大特点即在于具有多种多样的选择性。

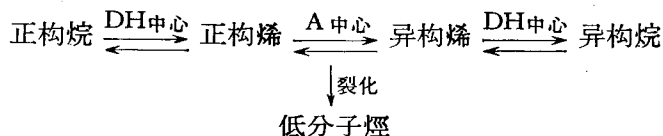
本文将针对在不很高的温度下正构烷在此类催化剂上的两个主要反应——异构化与裂化——的选择性问题进行探讨(本文所言裂化均指“酸式”裂化, 其裂化气主要由丁烷及丙烷所组成)。此课题对从石蜡基原油为原料制备各种分子量不同的异构烷作为低凝固点喷气燃料及优质润滑油等具有实际意义。

若接受传统的看法^[1-3], 即异构化与裂化在相同的活性中心上进行, 则总结有关选择性的规律并提出改善催化剂选择性的方向将较为困难。因此, 本文希望能引起有关研究者的兴趣。

一、研究电子型组分和酸性组分对催化剂催化性能影响的方法

此问题原则上有两种研究方法。

(1) “双重性观点” 它是由 Mills 与 Heineman^[4], Ciapetta^[5] 等在 1953 年明确提出来的, 而后又获得 Weisz^[3,6] 等的支持, 他们提出烷烃异构化与裂化的机理大意如下:



DH 为由金属组分形成的加(脱)氢中心, A 为酸性组分所形成的酸性中心。这样, 催化剂的活性就决定于 DH 中心与 A 中心的强弱; 当 DH 中心较弱时, 催化剂的活性就决定于 DH 中心的活性; 当 DH 足够强时, 系统中烯烃浓度接近平衡值, 此时催化剂的活性决定于 A 中心的强弱。

这派学者常用某些特征反应来表征已经制成的催化剂的 DH 中心和 A 中心(例如, 分别用环己烷的脱氢与异丙苯裂化来表示)。

(2) “杂交复合观点”(即本文的观点)。如图 1 所示, 电子型组分 E 与酸性组分 A 杂交后的催化剂仍能显示出原有的催化性能——E' 与 A', 但与 E, A 不一定相等。可参见

文献[1]中522页的例子。

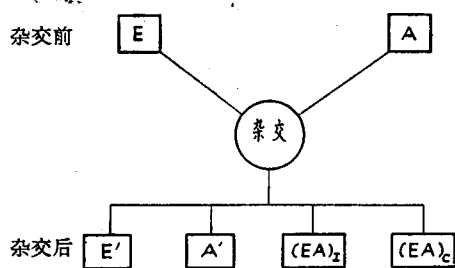


图1 电子型组分与酸性组分的杂交示意图

较之制备过程是更先决的与重要的因素。

更重要的是：由于E和A相互作用而产生新的活性中心，例如对烷烃异构化(EA)_I中心与裂化(EA)_C中心。

采用“双重性观点”的研究者研究E'与A'对催化剂异构化与裂化性能的影响，而我们则认为应研究E、A的原性与杂交过程对形成(EA)_I与(EA)_C中心的影响。进行这样探讨的前提是基于在一般情况下，催化剂组成的原性

二、不同原性的电子型组分与酸性组分的杂交规律

(1) 不同的电子型组分与酸性组分的强弱顺序。

采用加(脱)氢活性作为衡量电子型组分强弱的标准，此处均指未与酸性组分杂交前的活性(见表1与表2)^[7,8]。

表1 各种金属在100℃对苯加氢的比活性

金属*	比活性 $\log \lambda_{\text{金属}} / \lambda_{\text{Rh}}$
Pt	+0.4
Rh	0
Ru	-0.1
Pd	-0.2
Co	-1.1
Ni	-1.2
Fe	-2.3

* 载于SiO₂上。

表3 各种酸性组分对异丙苯的裂化活性

催化剂	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ -A	Al ₂ O ₃ -A'	SiO ₂ -Al ₂ O ₃
α_{450°	0.004	0.06	0.15	0.3

表2 各种金属氧(硫)化物的加氢相对活性(180~200大气压)

催化剂	原 料		
	苯		萘
	420℃	450℃	420℃
MoS ₃	5.3	8.9	117.3
WS ₃	—	2.7	74.7
MoS ₂	4.3	6.2	52.4
WS ₂	1	2.2	28.6
MoO ₃	1.2	12.4	48.6
CoS	0	1.0	41.7
Cr ₂ O ₃	0	0	16.6
WO ₃	0	0	16.2
Fe	0	0	13.5
NiS	0	0	9.5

从表中可看到，Pt, Pd, Co, Ni等可列为高活性金属催化剂，MoS₂, WS₂, MoO₃具有中等活性，Fe及NiS等列为低活性催化剂。

采用异丙苯裂化活性作为衡量酸性组分强弱的标准。见表3，Al₂O₃-A与Al₂O₃-A'表示用不同强度活化剂活化所得氧化铝， α 为 $\Phi_{\text{прог}}$ 方程中能表征反应速度的常数项，从表中可知，它们酸性强弱的顺序如下：

$$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Al}_2\text{O}_3\text{-A}' > \text{Al}_2\text{O}_3\text{-A} > \text{Al}_2\text{O}_3$$

这顺序也与用其他方法评定所得的结果符合。

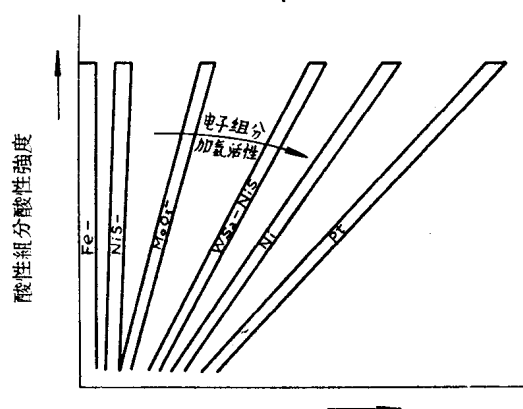
(2) 组分原性对于杂交催化剂异构化活性的影响。

从文献[2, 9]可知不同分子量的正构烷烃在同样条件下的异构化和裂化性能有很大

差别,分子量愈高者愈易反应。在考察高活性催化剂时,很难利用高分子烷烃的数据,因为裂化太剧烈,因此较多地采用低分子烷烃异构化的数据。但对于低活性催化剂,采用高分子烷烃的数据是较合宜的,并假定凡对高分子烷烃异构化活性低者,则对低分子烷烃的活性必然很低。

表4列出了按照加(脱)氢活性强弱的顺序以及这些组分在酸性不同的载体上所生成的催化剂的异构化活性,可从相近条件下的转化深度或从达到相近转化深度所需的反应温度来比较活性的高低。根据表4可以概略地作出示意图2,图中每一谱带代表一种固定的加(脱)氢组分,其活性由左向右递增。从图中可看到,催化剂的异构化活性随原组分的加(脱)氢活性增高而增高。当酸性组分活性增强时,对于加(脱)氢活性弱的杂交催化剂,其异构化活性无所改进;但对于加(脱)氢活性强者,则其异构化活性随酸性的增强而增高。

Weisz曾对铂-氧化物催化剂的异构化及裂化性能用它在常压下对环己烷脱氢及异丙苯裂化的性能进行过一系列的研究^[3]。所得结果说明,尽管很多催化剂的脱氢活性相差几十倍,但其异构化性能依然仅决定于酸性的高低。可将其结果作图(如图3)。此图和图2中铂催化剂的谱带是相似的。这说明作为强加(脱)氢组分的铂,当其与酸性组分杂交,不管其所组成的催化剂的



杂交催化剂的异构化活性

图2 组分酸性变化对于催化剂异构化活性的影响

表4 组分酸性变化对于催化剂异构化活性的影响

催化剂	原料	反应条件				转化率			来源
		温度(°C)	压力(大气压)	空速	氢油分子比	总转化	异构化	裂化	
Fe-SiO ₂ -Al ₂ O ₃	正己烷	427	25	1.0	4	6.1	1.9	4.2	[1]
NiS-Al ₂ O ₃ -A	正十六烷-二十烷	400	40	0.5		18.5	0	18.5	
NiS-SiO ₂ -Al ₂ O ₃	正十六烷-二十烷	350	40	1.0		82	—	82	
NiS-SiO ₂ -Al ₂ O ₃	正己烷	410	40	2.0		< 5	—		
MoO ₃ -Al ₂ O ₃	正己烷	430	25	1.0	4	1.9	1.5	0.4	[1]
MoO ₃ -SiO ₂ -Al ₂ O ₃	正己烷	430	25	1.0	4	67.7	52	15.7	[1]
WS ₂ -NiS-Al ₂ O ₃	正庚烷	400	150	1.0		0	0	0	
WS ₂ -NiS-Al ₂ O ₃ -A	正己烷	400	40	0.5	4	23.8	23.8	—	
WS ₂ -NiS-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	正庚烷	400	150	1.0		52	35	17	
Ni-SiO ₂ -Al ₂ O ₃	正辛烷	318	25	1.0	4	63	60.8	2.2	[1]
Pt-Al ₂ O ₃	正庚烷	468	35	5.0		86*	40	36	[10]
Pt-Al ₂ O ₃ -A	正庚烷	455	20	2.0		69	44	25	
Pt-SiO ₂ -Al ₂ O ₃	正庚烷	353	10	1.0	4	78	67	11	[2]

* 其中10%环化为芳烃。

脱氢活性如何改变(即E'相差很大),其异构化活性与酸性的关系仍然符合图3中的规

律,但当加(脱)氢组分换成低活性时(如Fe),它的变化情况就不符合这一规律。因此可见,Weisz等从铂催化剂的关系中所得的关于双重性作用的结论不能推广到其他组分的催化剂上。

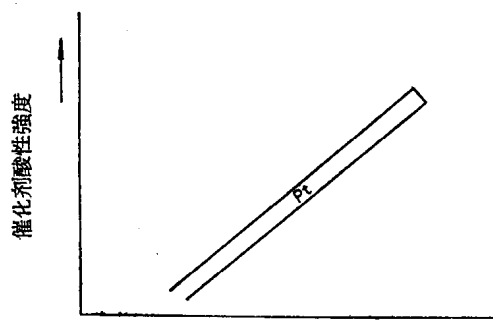


图3 催化酸性强度与其异构化与裂化活性的关系(参见文献[3] 582页)

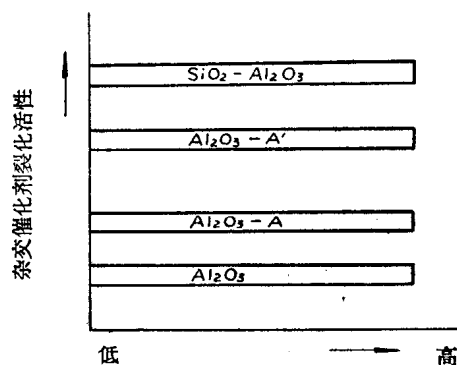


图4 电子型组分对催化剂裂化活性的影响

(3) 组分原性对杂交催化剂裂化活性的影响

表5列出在各种酸性不同的载体上加入各种电子型组分对杂交后催化剂裂化活性的影响,根据表5可画出示意图4。

表5 组分原性变化对催化剂裂化活性的影响

催 化 剂	原 料	反 应 条 件			裂化转化率	来 源
		压 力 (大气压)	温度(°C)	空 速		
NiS-SiO ₂ -Al ₂ O ₃	正十六烷-二十烷	40	350	1.0	82	[2]
WS ₂ -NiS-SiO ₂ -Al ₂ O ₃	正十六烷-二十烷	40	340	1.0	80	
Ni-SiO ₂ -Al ₂ O ₃	正十六烷	40	400	1.0	~100	
Pt-SiO ₂ -Al ₂ O ₃	正十二烷	10	350	1.0	> 70	
NiS-Al ₂ O ₃ -A'	正十六烷-二十烷	40	400	1.0	75	
WS ₂ -NiS-Al ₂ O ₃ -A'	正十六烷	40	400	0.45	74	[11]
Pt-Al ₂ O ₃ -A'	正庚烷	20	472	3.0	94	
NiS-Al ₂ O ₃ -A	正十六烷-二十烷	40	400	0.5	18.5	
WS ₂ -NiS-Al ₂ O ₃ -A	正十六烷-二十烷	40	400	0.5	16	
Pt-Al ₂ O ₃ -A	正十六烷-二十烷	30	420	1.0	46	
Pt-Al ₂ O ₃ -A	正庚烷	20	472	3.0	16	[11]
WS ₂ -NiS-Al ₂ O ₃	正十五烷-十八烷	20	400	1.5	8	

从表5及图4中可明显看到(图4中横坐标左端代表低活性加氢组分),决定电子-酸性催化剂裂化活性的首先是酸性组分。酸性组分愈强,裂化活性也愈高。对于强酸性组分,即使与如NiS这类低活性加(脱)氢组分杂交所得催化剂,裂化活性仍然很高。[同一酸性组分与不同的加(脱)氢组分杂交所得催化剂,其加(脱)氢活性高者往往表现出略高的裂化活性,但考虑到在此过程中催化剂的异构化活性增强,而异构烃较易裂化,故可认为它们的裂化中心的强度大致是相同的。]

值得强调指出,图4及表5中所显示的规律性是被很多学者所忽略的。

假如用上述“双重作用观点”来概括加氢裂化时，则应该得到如图 5 的规律，这显然与事实不符。

(4) 组分原性与杂交催化剂选择性的关系

在这以前，很少看到比较全面与系统的研讨电子-酸性催化剂的异构化与裂化选择性的文献。

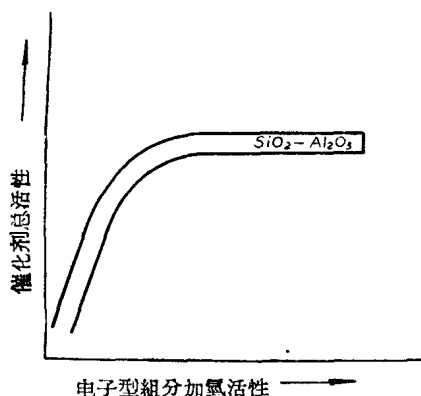


图 5 按“双重性观点”催化剂总活性与其组成的关系

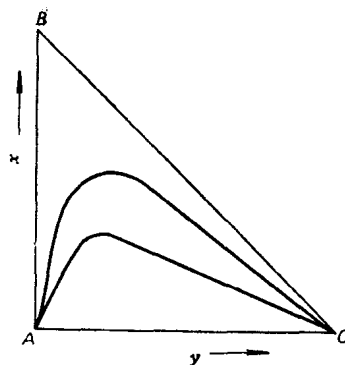


图 6

Waterman 等曾考察过若干催化剂的异构化与裂化的选择性^[12,13]，他们利用图解统计的方法，比较全面地处理产品组成与选择性的关系，如图 6 所示。A 表示未转化原料，B 表示目的产物，C 表示副产品。对本文而言，x 即为异构化产品收率，y 即为裂化产品收率。不同反应深度所得的 x, y 值可以连成一条曲线，此曲线的相对高度大致可代表该催化剂选择性的高低，愈高者选择性愈高，但 Waterman 尚未涉及催化剂组成成分与其选择性的关系。

按前述规律，可将图 2 与图 4 组合起来，得到可以同时表示杂交催化剂的异构化性能与裂化性能的图 7。从图中可将异构化活性与总活性的比作为选择性的相对指标：

$$\text{选择性} = f(x, y) \quad f(x, y) \propto \frac{x}{x + y}$$

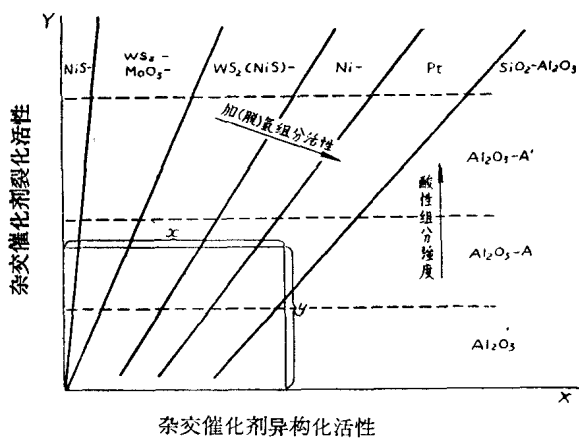


图 7 组分原性对电子-酸性催化剂异构化及裂化活性的影响

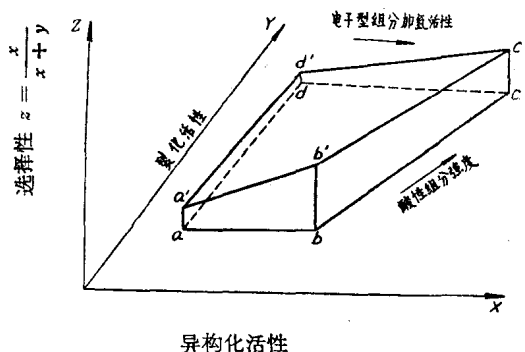


图 8 电子-酸性催化剂选择性“不等边六面体”图谱

为了更形象化地表达这一规律,可以令 $z = \frac{x}{x+y}$, 作出一关联杂交催化剂原组分与其异构化、裂化的活性与选择性的立体图(图8), 我们称之为“不等边六面体”图谱。该图能帮助我们概括已知催化剂的性能, 同时也有利于预测某些催化剂的性能。

下面举例说明此图的应用。

根据图7及图8, 可以估算出已知组分催化剂的相对 z 值(表6)。从其 z 值的相对大小, 可以列出它们的选择性高低的顺序:

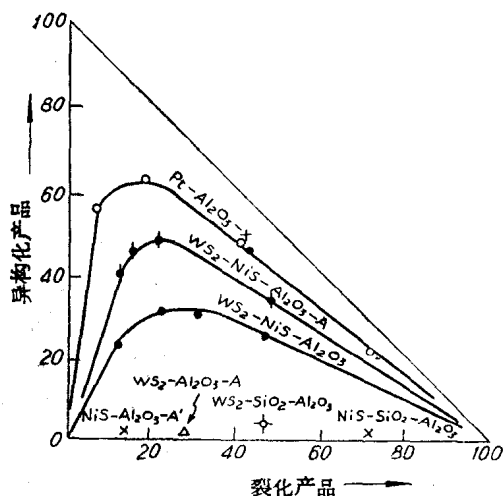
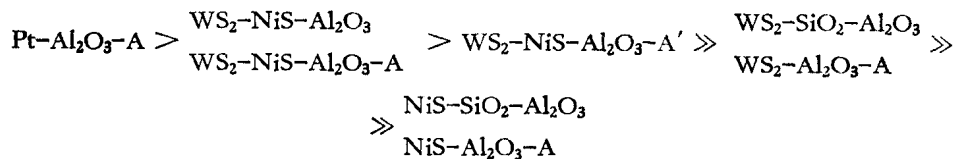


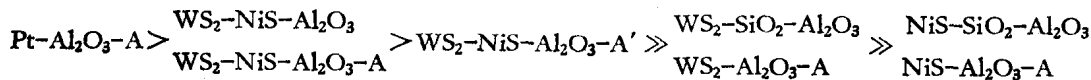
图9 若干催化剂异构化选择性的比较

表6 各种催化剂选择性的推测

催 化 剂	$z = \frac{x}{x+y}$ 相对值
Pt-Al ₂ O ₃ -A	0.6~0.8
WS ₂ -NiS-Al ₂ O ₃	0.3~0.6
WS ₂ -NiS-Al ₂ O ₃ -A	0.3~0.5
WS ₂ -NiS-Al ₂ O ₃ -A'	0.3~0.4
WS ₂ -SiO ₂ -Al ₂ O ₃	0.1~0.3
WS ₂ -Al ₂ O ₃ -A	0.1~0.3
NiS-Al ₂ O ₃ -A	0~0.1
NiS-SiO ₂ -Al ₂ O ₃	0~0.1

将这些催化剂在氢压下对高分子量烷烃异构化及裂化的选择性数据列于表7, 表内最后一项为表6中 z 的相对值, 列出以作比较。此外, 为更全面起见, 又将几个典型催化剂对高分子烷烃的反应结果用前述三角型坐标来表示它们的选择性(图9)。

不论从图9或从表7选择性因子都可得到下列催化剂选择性的顺序:



这与用表6中 z 相对值推测的结果是相符的。

这事实说明上述规律虽然比较粗略, 但对于解决极复杂的异相催化剂的选择问题, 在本文述及的范围内是有一定指导意义的。

三、讨 论

从图2与图4, 若仅考虑自低活性区域(如 NiS-Al₂O₃) 沿X轴与Y轴改变原组分性质, 则可明显看到:(图10)

沿X轴是异构化活性中心(EA)_I 形成与增强的方向, 沿Y轴则是裂化活性中心(EA)_C

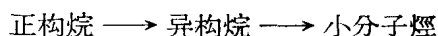
表7 各种催化剂选择性的实验结果与预测结果的比较

催 化 剂	原 料	反 应 条 件			反 应 结 果			选择性因子 异构烷收率 总转化率	相对值 范 围	数据 来源
		压力 (大气 压)	温度 (°C)	空速	总转化	异构化	裂化			
Pt-Al ₂ O ₃ -A	正十六烷	30	425	1.0	91.5	46	46	0.5	0.6 ~0.8	[12]
Pt-Al ₂ O ₃ -HCl	正二十烷	35	435	4.6	48	35	13	0.72		
Pt-Al ₂ O ₃ -HCl	正构石蜡	51	425	1.0	85	67	18	0.79		
Pt-Al ₂ O ₃ -HCl	正构石蜡	51	435	1.0	97	50	47	0.52		
WS ₂ -NiS-Al ₂ O ₃ -A	正十六烷	40	400	0.5	56	42	15	0.73	0.3 ~0.5	
WS ₂ -NiS-Al ₂ O ₃ -A	正十六烷	40	410	1.0	74	45	29	0.61		
WS ₂ -NiS-Al ₂ O ₃ -A ₁	正十六烷-二十烷	40	400	0.53	89	39	50	0.44		
WS ₂ -NiS-Al ₂ O ₃ -A ₂	正十六烷-二十烷	40	400	0.5	85	47	38	0.55		
WS ₂ -NiS-Al ₂ O ₃	正十六烷	20	450	1.6	58	35	23	0.6	0.3 ~0.6	[11]
WS ₂ -NiS-Al ₂ O ₃	正十六烷	20	385	1.5	27	18	9	0.65		[11]
WS ₂ -Al ₂ O ₃ -A	正十六烷-二十烷	40	400	0.5	29.5	0	29.5	0	0~0.1	
WS ₂ -SiO ₂ -Al ₂ O ₃	正十六烷	20	383	1.5	51.4	8.7	41.9	0.17		
NiS-Al ₂ O ₃ -A	正十六烷-二十烷	40	400	0.5	18.5	0	18.5	0	0~0.1	
NiS-SiO ₂ -Al ₂ O ₃	正十六烷-二十烷	40	350	1.0	82	0	82	0		

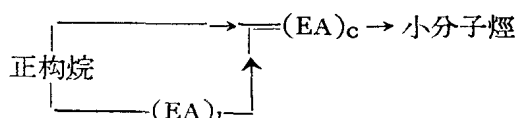
形成与增强的方向。

(EA)_I 由强加(脱)氢组分与弱酸性组分杂交而成,而 (EA)_C 由强酸性组分与弱加(脱)氢组分杂交而成,此现象启示异构化与裂化遵循不同的反应机理。从组成 (EA)_I 与 (EA)_C 的组分原性可以推测,对于异构化反应,脱氢的中间步骤看来是重要的,因此强加(脱)氢组分成为必要;裂化反应则仅需能活化 H-H 键的弱加(脱)氢组分,起决定性作用的是强酸性组分。因此,关于加氢裂化的反应机理比较接近催化裂化的说法是容易被接受的^[9]。

从异构化活性中心与裂化活性中心性质的不同,可以推论 M. Pier 所提出的裂化机理^[14] 是不正确的,他认为:



此机理不能解释象 NiS-SiO₂-Al₂O₃ 这类催化剂为什么加(脱)氢活性很低,异构化活性很低,但却有很强的裂化活性。我们认为,裂化不一定先要通过异构化反应:



NiS-SiO₂-Al₂O₃ 具有很强的(EA)_C,但(EA)_I 却很弱。

当催化剂除了具有裂化活性中心外,若还存在强度足以与之比拟的异构化活性中心,

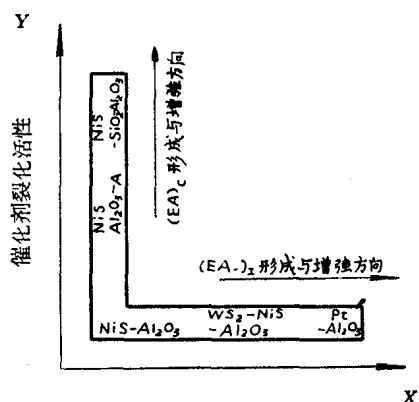


图10 催化剂异构化活性

則正构烷除了直接裂化外,是可能經异构化而再裂化的。

在一般情况下,氫压阻抑异构化反应,却促进裂化反应,此現象也符合本文提出的机理而与 M. Pier 的机理相矛盾。这問題以及产品分布等問題将在我們的另一篇文章中詳細論述。

值得提出,加氫裂化与催化裂化还有所不同,前者所用反应温度較后者一般低一百多度。有人把它归結于加氫反应对活性較高的酸性中心的保护作用,但若如此,則催化裂化的起始反应速率应与加氫裂化相等。我們认为更可能的情况是电子型組分与酸性組分杂交形成一新的活性中心[即(EA)_c],它在氫压下有很高的裂化活性。誠然,在这新的活性中心上的反应机理,例如氫的作用是否仅仅在于及时地将裂解生成的烯烴飽和以利其脫附与不向生焦的方向发展,抑或还可能参加与鐵离子的氫交换反应因而加速其控制步驟等等問題,都还值得深入研究。

四、結 論

(1) 本文归納了电子型組分与酸性組分的原性对杂交后的电子-酸性催化剂的异构化与裂化选择性的影响。

(2) 对正构烷异构化反应,电子型組分的加(脫)氫活性愈強,則催化剂的活性愈高。与強加(脫)氫組分杂交,則酸性愈強者异构化活性愈強;与弱加(脫)氫組分杂交,則酸性組分的強弱影响很小。

对分子量較高的正构烷裂化反应,酸性組分的強弱起着决定性作用。与強酸性組分杂交,电子型組分的加(脫)氫活性即使很弱也能得到裂化活性很高的催化剂。

这些規律可以用“不等边六面体”图譜示意概括。

(3) 上述規律有助于推測已知組成催化剂的选择性范围。

(4) 根据催化剂活性形成的趋势可以推論,异构化与裂化反应是在两种性質不同的活性中心上进行的平行串行反应。

致謝: 本文部分数据来自本所郑祿彬、宋永瑞、张晏清、楊亚书的工作报告,特此致謝。

(提出报告日期: 1961 年 11 月)

参 考 文 献

- [1] Ciapetta, F. G. *et al.*, *Catalysis*, Vol. VI, Ed. by Emmett, P. H., 1958, p. 497.
- [2] Петров, А. А., “Каталитическая изомеризация углеводородов,” Изд. АН СССР, Москва, 1960.
- [3] Weisz, P. B., *Advances in Catalysis*, Vol. IX, New York, Academic Press, 1957, p. 575.
- [4] Mills, G. A. & Heineman, H., *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 136 (1953).
- [5] Ciapetta, F. G., *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 155 (1953).
- [6] Weisz, P. B. & Swegler, E. W., *Science*, **126**, 31 (1957).
- [7] Schuit, G., *Advances in Catalysis*, Vol. X, New York, Academic Press, 1958, p. 243.
- [8] Лозовой, А. В., *ЖПХ*, **28**, 175 (1959).
- [9] Greensfelder, B. G., Archilbad, R. C., *Ind. Eng. Chem.*, **52**, 745 (1960).
- [10] Hettinger, W. P., *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 719 (1955).
- [11] Паушкин, Я. М., *Изв. АН СССР, ОХН*, № 4, 657 (1961).
- [12] Breiner, F. & Waterman, H. I., *J. Inst. Petrol.*, **43**, 297 (1957).
- [13] Burgt van der, M. J. & Waterman, H. I., *Brennstoff-Chem.*, **40**, 383 (1959).
- [14] Pier, M., *Brennstoff-Chem.*, **32**, 129 (1951).

硫化镍硅铝的酸性

萧光琰 湯煥毅 殷元騏

前报^[1]报导了硫化镍硅铝的反应性能,本文叙述硫化镍硅铝的酸性测定结果以资比较。但硫化物催化剂的表面酸性较难测定,前曾以异丙苯裂化微分反应法及气相吡啶化学吸附法测定硫化镍硅铝的酸性,发现该催化剂在真空脱附时不稳定,有分解脱硫现象^[2]。因此必须大大降低脱附温度以减少其分解度。这样测得的酸性曲线大体上虽可与其异丙苯裂化活性曲线平行,但在高铝含量处则出现分歧,吸附数据显著偏高。

我们也曾试用气相吸附法测定硫化镍硅铝的酸性;发现分解问题更为严重,以致数据难以重复。因此,将正丁胺滴定法予以改进,使其适用于黑色催化剂,并采用两种指示剂以测定硫化镍硅铝的酸性分布。同时也采用异丙苯裂化法进行比较。但异丙苯裂化时有大量氢气产生^[3],且所用条件与一般双重性反应条件有较大的距离,故亦须考察此法的有效范围。

正丁胺滴定方法如下:在图(1)的双层滴定瓶中,将硫化镍硅铝置于内层,并将硅铝置于外层。然后将正丁胺滴入内层溶液中,同时用电磁搅拌及抽压方法,使内外层溶液均匀混和且酸性一致,从而可通过硅铝上指示剂的变色以确定终点(如终点不清时,则用三氯乙酸返滴定)。由滴定所用碱当量及硅铝的已知酸含量,即可求得硫化镍硅铝的酸含量。如使用200筛孔以上的粉末催化剂及经过严格干燥的有机溶液,则实验误差在 $\pm 5\%$ 以内。在预处理方面,只要将催化剂在 110° 烘干,则其受空气氧化及吸收水分的影响不大,而无须在氮气保护下进行试验(硫化镍硅铝在空气中暴露约一小时后,其各种酸性反应性能亦变化不大)。所用指示剂为中性红($pK = 6.8$)及二甲基黄($pK = 3.3$)。为便于区别相对酸强度,用前者测得的酸含量简称为总酸量,用后者测得的酸含量为强酸量,而其间差值则为弱酸量。但应指出,根据其 pK 值,用后者测得的酸量实际上包括强酸量及中等强度的酸量^[4]。

滴定法结果如下:图(2)为当铝含量变化时酸强度分布的情况。在担体上弱酸很少,只在低于 $30\% \text{ Al}_2\text{O}_3$ 含量处才出现;但强酸较多,而且有高峰在 $10\sim 50\%$ 处。加金属后,两种酸性都有所增加,故在催化剂表面上强、弱酸都不少。此外当加金属后,在低铝含量时弱酸较高铝时多,但在高铝含量时强酸一般较多;且强酸高峰移至 $40\sim 60\%$ 处,因而使总酸量的曲线形状与担体的不同。

从催化剂与担体之间酸量的差值,可见酸量增加的情况。随铝含量增加,强酸的增加量近乎直线上升,但弱酸的增加量一般变化不大。从这些曲线形状来看,可推测出弱酸的增加是与硫化镍组分的弱酸性有关;而强酸的增加,则是由于硫化镍对担体原酸性在强度

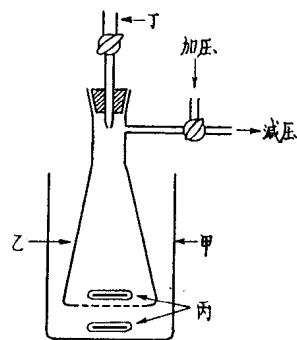


图1 正丁胺滴定法装置
甲——10毫升烧杯;乙——微量三角瓶(底部为多孔玻璃片);丙——电磁搅拌棒;丁——微量滴定管。

方面的促进(如下述,硫化镍本身也有些弱酸性,但无强酸性)。

与前报^[1]中加氢裂化活性曲线相比,可见上述催化剂的强酸及总酸量的曲线形状均与其相近,且当担体加金属后也有高峰转移现象。但在高铝含量部分仍有些差别,这主要是由于高铝催化剂的极性中心^[5]也可吸附正丁胺之故。从图2中(异丙苯裂化反应后的)废催化剂的强酸量曲线,可见在低铝含量处酸性下降较多,但在高铝处则较少,推测是因极性中心(高铝处较多)无反应活性之故。

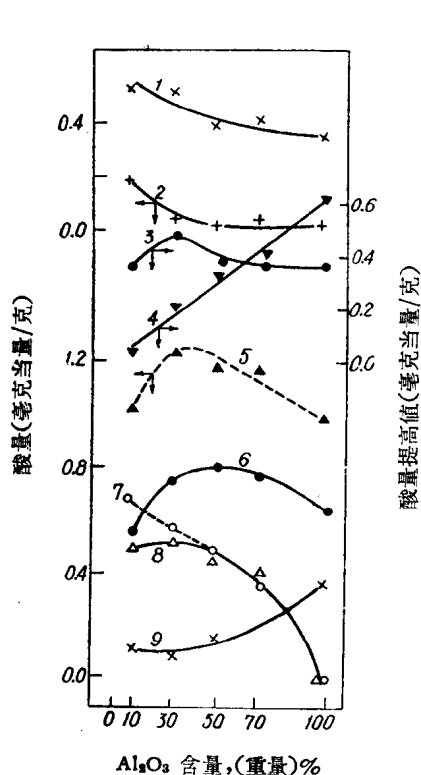


图2 不同铝含量硫化镍硅铝的各种酸量
1——催化剂弱酸量; 2——担体弱酸量;
3——弱酸量增加值; 4——强酸量增加值;
5——催化剂总酸量; 6——催化剂强酸量;
7——担体总酸量; 8——担体强酸量;
9——废催化剂强酸量。

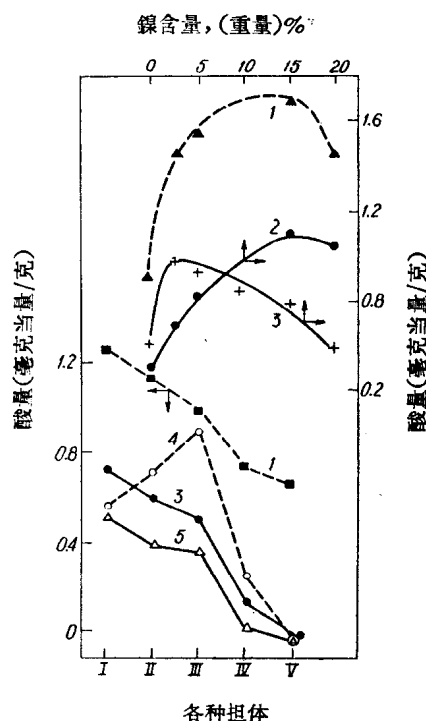


图3 不同镍含量及不同担体的硫化镍催化剂的酸量

1——催化剂总酸量; 2——催化剂弱酸量;
3——催化剂强酸量; 4——担体总酸量;
5——担体强酸量。

横座标: I 硅铝(含30%Al₂O₃); II 硅铝(共胶球状); III 硅镁(含26%MgO); IV 5A分子筛; V 活性炭。

图3表示镍含量变化时的情况(担体为共胶球状硅铝),可见总酸量曲线形状与前报中^[1]加氢裂化活性曲线亦相近。但强酸量曲线却与其有出入。故推测在高镍含量时,多余的金属组分(由于大量存在)与一部分弱酸也能生成有效的双重性复合体。从图3亦可可见,不同担体及其催化剂的强酸量曲线大体上也与加氢裂化活性曲线平行。但硅镁为例外。推测是因为硅镁的实际强酸很少,故用二甲基黄所测得的酸性只包括中等强度的酸量。硅镁的弱酸量特别高,故总酸量也最高;共胶球状硅铝及分子筛的弱酸量也较高。但这些弱酸的强度太低,都不足以催化异丙苯的裂化^[6],故弱酸量与其活性曲线不平行(但硅镁的弱酸对催化裂化却有活性,故硅镁的催化裂化活性亦最高^[7])。活性炭及分子筛的弱酸量在加金属后都增加得很多,说明硫化镍本身也有弱酸性。但硅镁的弱酸量却增加得很

少,可能与其中碱性氧化鎂的影响^[7]有关。

图4比較了用不同方法測定酸量的結果。試探了两种吡啶溶液吸附法：甲法是将催化剂加入0.08N吡啶的异辛烷溶液中(固体对液体的体积比为1:10),在室温下振蕩2.5小时后,取出溶液样品用过氯酸溶液进行电位滴定,以計算吡啶吸附量。其結果与正丁胺滴定法所得強酸量有些平行关系,但加金属后所显示的促进作用不大(可能是因未去除物理吸附吡啶之故)。乙法是将催化剂置于吡啶的饱和乙醚溶液中,在0°下浸漬24小时,然后取出,用氮气在300°下吹赶,最后用文献[8]的方法測定催化剂上的吡啶含量。其結果較正丁胺滴定法更为接近异丙苯裂化的結果。

异丙苯裂化反应^[3]結果见图5与图6。图中表示了不同担体及催化剂在吡啶中毒前后的异丙苯裂化性能(中毒方法見文献[9])。可見,这些曲线与前报^[1]中加氢裂化曲线有較好的平行变化关系,說明对这些催化剂而言,异丙苯裂化确可作为

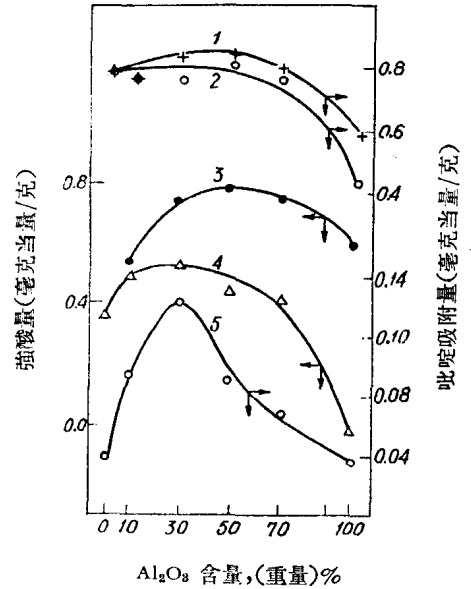


图4 不同方法測得的硫化鎳硅鋁酸性
1——催化剂,用吡啶溶液吸附甲法; 2——担体,用吡啶溶液吸附甲法; 3——催化剂,用正丁胺滴定法; 4——担体,用正丁胺滴定法; 5——担体,用吡啶溶液吸附乙法。

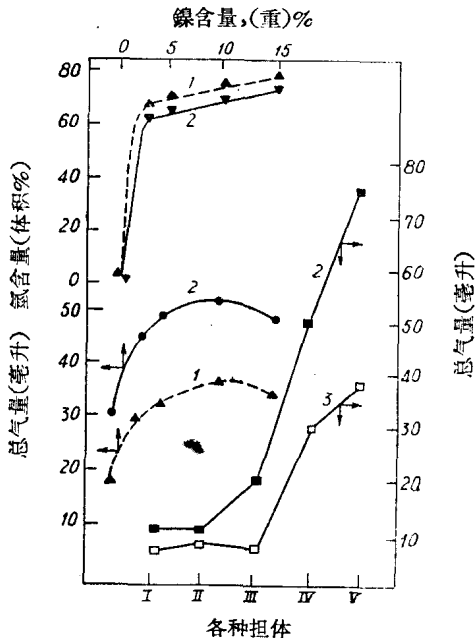


图5 不同鎳含量及不同担体的硫化鎳催化剂的异丙苯裂化性能

1——吡啶中毒催化剂 2——未中毒催化剂
3——未中毒担体

橫坐标: I 活性炭; II 氧化鋁, 5A 分子篩;
III 硅鎳(含 26% MgO); IV 硅鎳(共球状); V 硅鎳(含 30% Al₂O₃)。

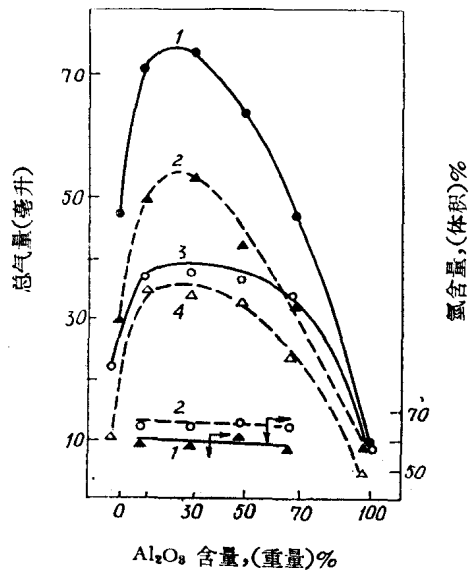


图6 不同鋁含量硫化鎳硅鋁的异丙苯裂化性能

1——未中毒催化剂; 2——吡啶中毒催化剂;
3——未中毒担体; 4——吡啶中毒担体,(裂化气中甲烷含量皆仅为1~2%)。

指标反应,用以比较催化加氢裂化的活性中心的酸性。然而,异丙苯裂化应用范围也有其局限性^[10],此外不同氮化物对硫化镍硅铝的异丙苯裂化及加氢裂化的毒性顺序不相符,吡啶对前者毒性较高,但对后者的毒性则较低,而与直链胺相近(因吡啶在氢压下可氢解,但在常压下则较稳定^[11])。

从图3和图5可见,硫化镍活性炭虽有较多弱酸,但无强酸、亦无异丙苯裂化活性,然而却有很高的环己烷脱氢活性。硫化镍硅铝的氢产量平均约90毫升,而硫化镍活性炭的氢产量为185毫升(500°,半小时,空速0.6)。由此可见,硫化镍硅铝的异丙苯裂化活性(包括其中产氢反应)首先与其强酸性有关。硫化镍氧化铝(所用氧化铝为中性担体)的异丙苯裂化活性较低,这也说明硫化镍的弱酸性对此反应的催化作用不大(硫化镍氧化硅的活性稍高,因所用氧化硅担体不太纯,本身即有一定的酸性)。硫化镍氧化铝的加氢裂化活性也低^[1],这说明硫化镍本身在文献[1]所用的条件下并无显著的双重性。因此,可推论在所进行的双重性研究中^[3],硫化镍等金属组分只有电子性能,而缺乏有效的酸性与双重性。

由图6可看出,对不同铝含量的硫化镍硅铝,其异丙苯裂化气体总产量、C₂—C₄气体及氢产量(由图中数据可算得)都有平行变化关系,且皆在30%附近出现高峰,但裂化气中氢含量则几乎不变。图5表示随镍含量增加时相应的情况。显然,这些产量与含量的变化皆难以用分离中心理论解释^[9,12]。

在吡啶中毒后,不同铝及镍含量催化剂的异丙苯裂化总气量及氢产量均下降,但氢含量则上升,这说明碱性中毒对该反应的重大影响。此种中毒结果及上述加氢裂化与异丙苯裂化间的平行变化关系,以及硫化镍活性炭的酸性及反应性能等数据,皆说明异丙苯裂化是较强酸性控制的反应。因此一般地说(如催化剂性质相差不大时),在350°下其裂化初活性可用以比较双重性催化剂的酸性,而不受产氢反应的干扰。至于其气体产品的组成,则取决于催化剂的酸性与电子性能间的相对关系。若将文献[12]所提反应机理中的金属及酸性两种分离中心,改为复合体的酸性及电子性能两种属性,即可解释上述异丙苯裂化总气量及气体组成的结果。

(提出报告日期:1963年6月)

参 考 文 献

- [1] 朱志伟、萧光琰,科学通报,№ 8, 55 (1963).
- [2] 萧光琰、程 森,电子酸性异构化催化剂的研究,中国科学院石油研究所研究报告,1968.
- [3] 刘春阳,电子酸性催化剂双重性的研究,中国科学院化学物理研究所研究生论文摘要,1962.
- [4] Benesi, H. A., *J. Phys. Chem.*, **61**, 970 (1957).
- [5] 萧光琰、虞鸿范、殷元骐,燃科学报, **1**, 46 (1958).
- [6] 刘春阳、萧光琰,科学通报, No. 3, 65 (1963).
- [7] 刘春阳、殷元骐、萧光琰,科学通报, No. 5, 45 (1963).
- [8] Миесеров, К. Г., *ЖПХ*, **27**, 567 (1954).
- [9] 萧光琰、湯煥毅,金属组分(对双重性催化剂)的影响,科学通报,待发表.
- [10] 萧光琰、刘春阳、金学文,钨硅铝的异构化性能与表面性质,科学通报,待发表.
- [11] 刘春阳、金学文、萧光琰,科学通报, № 23, 798 (1959).
- [12] Weisz, P. B., Prater, C. D., "*Adv. in Cat.*," **Vol. IX**, P. 575, N. Y., 1954.

煤焦油中压加氢的研究

I. 古城子煤焦油中压液相加氢制取燃料及化工原料

何学綸 林勵吾 王 汾*

低温煤焦油中含有大量的芳烃、酚类及其他含氧化合物。在一般烟煤低温焦油中,前两者的含量即占三分之二以上。这些组分经过轉化分离后可得到輕质酚及輕质芳烃等貴重的化工原料。如果这种焦油馏分直接作为燃料則品質低劣。因此在考虑煤焦油的合理利用时,就必须注意在获得大量化工原料的同时,也获得质量較高的燃料。但是到目前为止,从低温焦油中分出的化工原料还是太少。本文目的在于闡明中压液相加氢过程中获得多量輕质酚及芳烃等化工原料和制取透明燃料的途径,为进一步从煤焦油中获得更大量的化工原料提供依据。

(一) 原料的性质

試驗主要采用撫順古城子烟煤魯奇炉低温焦油作为反应原料油。其性质如下:

比重 d_4^{20}	1.0194
瀝青質	9.0%
固体分	1.9%
恩氏蒸餾:	
$\sim 230^{\circ}\text{C}$	9 % (体积)
$230 \sim 325^{\circ}\text{C}$	36 % (体积)
輕质酚($\sim 230^{\circ}\text{C}$)	6.0% (重量)
族組成分析:	
(1) $\sim 230^{\circ}\text{C}$ 餾分的酸碱洗法成分分析結果	
10% NaOH 可溶分(酸性分)	40.9%
60% H_2SO_4 可溶分(碱性分)	1.9%
90% H_2SO_4 可溶分(不飽和分)	11.8%
100% H_2SO_4 可溶分(芳香分)	19.3%
100% H_2SO_4 不溶分(飽和分)	26.1%
(2) $230 \sim 325^{\circ}\text{C}$ 餾分的色譜法分析結果	
酸碱分	41.6%
烷、环烷、烯烴	16.8%
单核芳烴	12.8%
双核芳烴	19.8%
中性非烴	8.9%

* 参加工作的还有徐元植、蔡光宇、刘振玉、熊德富等同志。

(3) 325~400℃馏分色谱法分析结果

酸性分	30.1%
烷、环烷、烯烃	25.6%
单核芳烃	9.1%
双核芳烃	21.3%
中性非烃	13.8%

(二) 设备简述

本设备是反应体积为 250 毫升的小型连续装置,其简单流程见图 1:

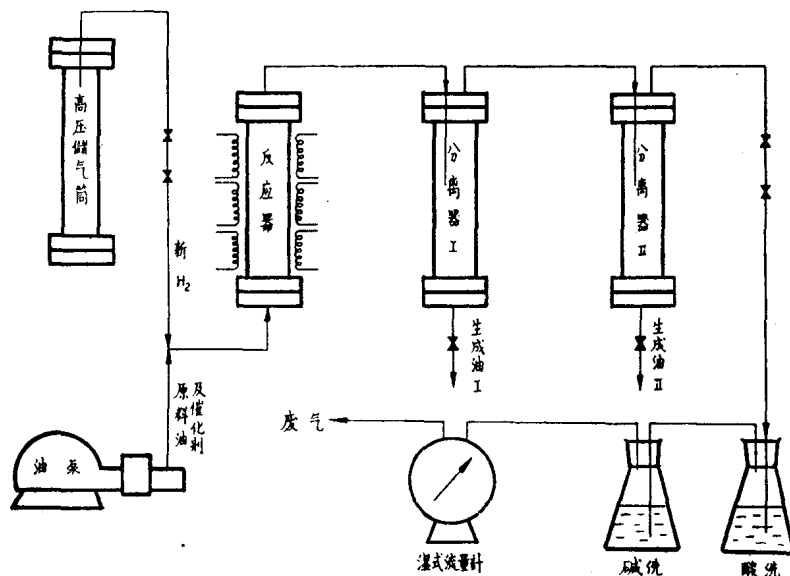


图 1 煤焦油中压液相加氢装置流程图

原料油和催化剂混合后和氢气一起送到反应器中。反应产品流入分离器内与过剩的氢气分开。由分离器放出的即为所需要的产品,然后进行产品分析。反应压力为 50 大气压。

(三) 试验结果

中压液相加氢的反应过程与高压悬浮液相加氢完全相同,但是使加氢裂化反应能够在比较低的压力下进行而达到相同效果,其主要因素是:重油的加氢是在具有供氢能力及有稀释作用的稀释剂存在下进行。国外的学者认为,稀释剂的组成及其结构——具体说即能否起供氢作用——是保证加氢反应在中压下进行的關鍵^[1]。我们在稀释剂及催化剂的选择方面进行了一系列的工作^[2,3]。结果说明,稀释剂的作用仅在使用低活性的催化剂的情况下才比较显著;当使用高活性催化剂时,对烟煤焦油全馏分的加氢,不论加入任何一种稀释剂,甚至不加入稀释剂时,反应都能良好地进行。

经过上述试验,找到了几种制备简单、价格较低的高活性液相加氢催化剂,并提出下列二个不同的方案,从煤焦油经过中压加氢以制取燃料及化学品。

1. 两段加氢方案(方案 I): 这个方案正如图 2 所示。煤焦油全馏分经过一段加氢,其