

上海市石油学会 第一届年会论文选集

石油炼制

上海市石油学会

一九八一

出版说明

我会于一九八〇年六月十八日至二十日召开了第一届年会。年会期间共提交论文八十七篇，分别进行了论文报告、学术讨论或书面交流。年会以后，我会对该批论文逐级审查评选，最后于学术委员会审议评定。为了使论文能够更为广泛的交流，选定其中的36篇论文，分为石油地质、石油工程、石油炼制三个分集组织出版。

此次首届年会论文选集的出版是为促进学术交流、活跃学术空气的一次尝试。我们又缺乏这方面的经验。恳切希望国内石油科技界的学者专家能不断地给予指导帮助。鼓励我会广大会员积极撰写科技论文，不断提高学术水平。

上海石油学会

1981年3月

TE-50
2
1981/2/3

目 录

论文编号	石油炼制分集的单行本	页码
001	谈上海能源问题	3—1
002	兰炼高铝分子筛微球催化剂水蒸汽减活特性的研究	3—9
003	高压液相进料型催化微型反应器——色谱联合装置	3—17
004	液相催化氧化法回收烟道气中 SO_2	3—25
005	用BENSON法推算烃类在理想气体状态下的焓	3—39
006	铁道脂的研究试制	3—49
007	C_4 烃类在H-ZSM-5 分子筛催化剂上的芳构化	3—55
008	ZSM-5分子筛应用于乙烯、苯气相烷基化反应制乙苯	3—69
009	热天平在分析磺酸盐添加剂中的应用	3—73
010	轻质石油产品的溴指数和微量烯烃含量的测定	3—77
011	氯化法制备无灰剂的试验研究	3—85
012	饱和流体热力学性质的普遍化关联	3—87
013	ZSM-5分子筛催化剂二甲苯异构化活性考察	3—105
014	用液相吸附法考察分子筛对 C_6 — C_8 正构稀烃吸附性能	3—113
015	脉冲微反色谱技术及其在催化剂活性评价中的应用	3—121
016	从裂能汽油 C_{10} 馏分中回收 C_9 芳烃	3—127
017	紫外吸收法测定190~240℃ 馏分中芳烃	3—135



A 857591

谈上海能源问题

上海炼油厂总工程师 朱人义

一、世界能源简况

当前世界上三大主要能源是石油、天然气和煤, 每年耗量约为90亿吨标准燃料, 其中石油占总能源消耗的50%以上。

从阶段来分, 世界能源经过三个阶段。一是柴为主, 二是煤炭为主, 三是(当前)以油、气为主。也有这样说自本世纪末(或自二十世纪初)直到核聚变、太阳能及其他新能源真正普及之前这个阶段称为能源过渡期。

由于石油(气)的大量开采, 推动了工业发达国家的现代化进程, 反过来也促进了石油资源的开发。

要改变各国(主要是工业发达国家)已经建立的靠石油(气)运转的经济体系和社会系统, 不是轻而易举的, 不但需要时间、大量的资金, 还要解决一系列科学技术上的难题。

因此, 从现在看, 八十年代或更长一些时间内, 全世界能源供应仍基本上围绕石油考虑的。在这段时间内, 既不可能大规模扩大另一种能源(包括煤炭的生产), 也不可能迅速改变能源的格局, 使各种能源在消费构成中的比重有重大变化。

七十年代以前, 由于石油价廉易得(西方国家), 美、日、西欧诸国对石油的消费毫无节制, 依赖性也越来越大。虽然世界上目前已探明的可采储量约1000亿吨, 预计还可以找到的潜在储量约1500亿吨, 而世界年产油只30亿吨左右, 但找油的地理条件愈来愈艰难, 找油技术要求愈来愈高。自73年中东战争以来, 这一地区的动荡不安, 加上许多产油国主动限产提价(今年比70年增50倍), 使许多国家认识到由于世界石油资源分布、生产、消费很不平衡, 必须考虑各种能源的利用和开发, 节约并合理利用宝贵的石油资源, 才能保持经济的顺利发展。

对此, 工业发达国家及时调整了能源政策并提出:

(一) 中、长期开发利用可代替石油的其他能源的规划。

(二) 压缩石油消费量, 采取多种措施节约能源, 以逐步改变能源消费以油、气为主的局面。做法上他们一面继续大力投资勘探石油, 一面认真研究各种能源开发, 特别是对石油的合理利用。

二、上海能源问题

我国煤的资源开发得早，已探明藏量丰富，石油资源开发较迟，到现在不过20年，年产量已达到1亿吨，加工量约7000万吨/年。

由于勘探开发跟不上，采储比不到20，这是目前我国石油工业的主要矛盾。目前的主攻方面就是大力勘探增加采储比，为此提出原油产量三年不变。从当前及四化的长远需要来看，我们必须长时期的节约能源，特别是石油能源包括代用问题。另一方面是着手研究开发其他新能源，如核能、水力、太阳、生物能等等。

上海工业发展对能源的需要量越来越大，能源问题已成为阻碍工业继续发展的一个主要矛盾。一是上海无能源资源；二是工业布局先天性存在不合理，工业集中市区，行业交错，工厂与居民住房混杂环保问题严重；三是工厂发展快，建设三个基地的任务重。这说明了上海能源问题有其自己的复杂性。

目前，上海一次能源消耗，每年煤约为一千二百多万吨，油六百多万吨，其中包括400万吨原油，油主要用于发电。解决上海能源问题必须“立足于当前，着手于长远”，近期应使当前有限的能源得到充分合理的利用，以促进生产的发展。对于远期新能源的应用，在目前就应着手进行研究开发。对调整工业和供能的合理布局，现在就要着手进行科学的规划和部署。

如何把当前有限的常规能源用好用活，不外两个途径：一是大力节约；二是充分利用。

(一) 大力节约。上海能源利用率在32~33%左右，工业炉效平均不过50%左右(低的在30~40%)。

78年全国炼厂平均总耗为10.68% (美国平均8%)，其中燃料为6.85%，电耗折燃料为1.77%，催化烧焦占1.14%，外供蒸汽折燃料为0.92%。总能耗10.68%，即每加工一百吨原油须折耗燃料油10.68吨，全国以年加工7000万吨计即折耗燃料油约750万吨，再加上平均加工损耗1.5%，计合105万吨，二者总耗达到855万吨左右，为年产原油的8.55%，是一个可观的数字。

以我厂为例：加工总能耗全年平均：78年9.2% (其中用燃料油及气占5.9%)；79年8.7% (其中用燃料油及气占5.5%)。

加工总损耗：78年1.53%；79年1.20%。

78、79年原油加工量都以420万吨计，则78年总能耗折算耗油38.850万吨；79年总能耗折算耗油36.767万吨；78年加工损失为6.426万吨，79年5.040万吨。

加工总能耗加上加工损失折油为：78年45.276万吨 (为原油加工的10.778)；79年41.807万吨 (为原油加工的9.954)。

此外，从能量的损失来看，其数字也是惊人的。例如，全厂供电设备和线路损失为614.46万大卡/时 (3000大卡折一度电计)，蒸汽管网的散热损失达到951.68万大卡/时，两者损失折燃料油为12528吨/年。

从全厂能耗及输出能量的分布情况绘制的平衡图可以看出输出能量有四个主要方面：冷却、烟气、散热及泛气。四者共带出热量32677.48万大卡/时，占总输入能量的82.34%。

我们在开展节能工作之后，能耗逐步下降。例如总能耗78年平均9.2%；79年8.75%；其中上半年9.3%；三季度8.9%；四季度7.9%。

80年预计8%。79年三季度，由于上半年加强了管理，又采取了一些小改小革措施，总能耗从78年、79年上半年的9.2~9.3%下降到8.9%，减少了0.4%左右，即每加工100万吨原油可节省燃油4000吨。由于在79年7~8月份完成了*1常减压蒸馏装置、催化裂化装置的技术改造及催化裂化再生烟气节能，这三个重大技术措施，使第四季度的总能耗从三季度的8.9%下降到7.9%下降了近1%，即加工100万吨原油节约燃油1万吨，也就是说若以第四季度达到的水平作全年计算，则一年可比78年节省5.46万吨燃料油。

所以节能工作中管理要抓，而技术改造（包括新工艺、新技术的研究推广）则更是节能的重要手段。

三大措施的效果：

(1)*1蒸馏改造前：加工1吨原油，需21.83kg燃油，总能耗 29.14×10^4 大卡/吨进料；改造后：需12.21~11.16kg，总能耗 $17 \sim 16 \times 10^4$ 大卡/吨进料。

(2)催化改造以前瓦斯17.4kg/吨进料，改后：11.98kg/吨进料，总能耗改前 109.64×10^4 大卡/吨进料，改后 94.3×10^4 大卡/吨进料。

(3)催化烟气利用。再生烟气透平带动主风机节电 1600×2000 度/时。

由上可见节能方面可挖的潜力是很大的。炼厂如此，其他化工等行业基本上也是如此。

上海化工系统78年生产总值增长7.9%，而总能耗下降10%以上，全年节煤14万7千多吨、油1万多吨、焦2万3千多吨、电1亿2千7百多度。

节能的措施：

当前阶段的节能首先要加强管理，设立各级专门机构和人员，对耗能单位开展全面细致的热能调查和测定，作出能量平衡图、能耗分布图、综合能耗分析、计算能量利用率，据以制定节能规划和措施，对耗能单位实行能源定额计划供应。加强工艺、设备管理，制订有利生产节能的操作规程，具体规定一些与生产节能有关的指标，包括产品出装置、车间的温度，贮罐加热的温度，保温保冷的要求，设备管道的泄漏率等等。

这些管理和整顿性的工作包括小改革对目前的节能将收到很大效益。另外节能的宣传和技术训练的工作也很重要，要大力开展。

日本的工业管理水平本来就是比较高的，但在节能工作中由于抓了管理、整顿同样收到了很大的效益：

措 施	年节约燃料油		所化投资	
	数量(万吨)	百分比%	数量(万美元)	百分比%
整顿性(管理)	75.60	78.10	263	18.72
工艺、设备改革	21.20	21.90	1142	81.28

可见整顿性措施的收效远远大于工艺、设备改革，且投资则少得多。

(1)当前在技术上成熟可行，易于实现和比较有通用性的节能措施：

- ①回收烟气余热，预热进炉空气或发生蒸汽。
- ②实现装置热联合以避免多次冷却重热提高热回收率。
- ③回收工工物料余热和动力加热加以利用。
- ④合理调整热流程，充分换热提高终温减低加热炉负荷。
- ⑤合理选用机泵使其在最优点运转。
- ⑥取消不必要的加工工序。
- ⑦合理安排生产，使装置在满负荷下运行，并延长开工周期。
- ⑧控制加热炉过剩空气系数改善燃烧。
- ⑨及时清扫炉管和清洗换热器采用防垢剂及化学清洗剂以改进传热。
- ⑩采用平焰烧咀、远红外等等。

举炼油厂、化工厂有关的几个例子：

①装置油品的余热利用。合理调整换热流程，首先与原料换热，再以余热发生 $3\text{kg}/\text{cm}^2$ 蒸汽利用。

②再生器烟气（利用压力能后）及部分加热炉排烟温度高于（ $>250^\circ\text{C}$ ）采取冷进料空气预热或废热锅炉等措施，尽量回收余热，提高炉效，节约燃料。（加热炉效可提高15~20%）。

③蒸馏与催化实现热进料可以节能336万大卡/时（折油2688吨/年）。

④加强保温保冷。上炼主蒸汽管网散热951万大卡/时（折油 >608 吨/年），贮运系统应保温而未保温的油缸热损239万大卡/时，贮运外管线损失162万大卡/时，二者折油3212万/年。

⑤冷换设备采用化学清洗，在线（不停工）清洗以提高传热效果，清洗剂为有机酸，如乙二胺四醋酸、柠檬酸、羟基乙酸等。也有用抗垢剂以减少换热器而提高热效的，是加有各种抑制剂的无灰金属分散剂。据称不用抗垢剂某原油蒸馏装置16个月预热系统负荷下降率为12600大卡/时。加热炉入口温度下降率为 $2.22^\circ\text{C}/\text{月}$ ，使用抗垢剂则（加入15~20PPMV）操作16个月，预热换热系统负荷下降率为4320大卡/时，加热炉入口温度下降率为 $1.22^\circ\text{C}/\text{月}$ ，由于改善了换热热负荷，对此节能65%，同时换热器清扫周期从5个月延长至8个月。

⑥蒸汽的合理使用。很多工厂燃料三分之一是用于发生蒸汽，因此蒸汽平衡合理化被认为是炼油厂（化工厂）节能的一项重要措施。为使蒸汽平衡合理化必须充分地合理地利用各种工工物料和烟气余热未预热锅炉给水、发生蒸汽、过热蒸汽。就地产汽就地利用。搞好保温减少损失，要严格按照用户对蒸汽压力、温度和流量的实际需要供汽，能用低压蒸汽的就不用中压，可用饱和的就不用过热，搞一汽多用和水质及冷凝水的回收，要为低压蒸汽找出路。如适当采用凝汽式透平低压蒸汽用于缶区保温和取暖，用于氨吸收致冷、喷射致冷。

在蒸汽的合理利用方面特别要注意使所用蒸汽的温度压力不要超过实际需要，这样

除节约外，还可避免引起其它的不利，如减压塔蒸汽喷射器所用蒸汽如果过热度太大非但不能起到好作用，相反地会带来真空度下降，和拔出率降低，或者冷却水用量增加的问题。

(2)当前还需要继续做工作或创造些条件的节能措施：

①上炼催化裂化再生烟气虽已利用了它的压能膨胀作功，但它含有一氧化碳（约7~8%）尚未利用，经试加入CO助燃剂，使其在再生器内完全燃烧可释放1000万大卡/时以上的热能加以利用，已有初步试验成效。

②上炼为例，如铂重整采用分段混氢，可节电80万度/年，芳烃抽提溶剂二乙二醇改为环丁酮，溶剂比从18:1下降到7:1，全年可节燃油5824吨（要解决新溶剂供应）。

③丙烷脱沥青改进抽提塔可提高收率10%，改用丙烷加20%丁烷混合溶剂可进一步提高收率。

④润滑油酚精制改用甲基吡咯烷酮为溶剂，可降低溶剂比，可节油30%、电26%、燃料51%、水54%、能耗可下降26万大卡/吨进料（要解决新溶剂供应及价格）。

⑤重整和加氢装置改用新型催化剂。从根本上减少加工过程对能的需要量以降低能耗。

⑥燃烧重油加入助燃添加剂，可以节约燃烧油约占总消耗量的4%，添加剂分为着火促进剂、燃烧触媒及油泥分散剂等，加入量1/1000~1/4000。

⑦燃料加水、汽油混氢或加入酒精等节能技术。可节省油燃料30~50%。

(3)要进一步研究的节能技术和方向：

进一步节能技术的特点是要从热力学第二定律的观点出发来节约能量。即是等量能量如它们的能位不同则作功的能力也就不同。

例如，1大卡轴马力的作功能力大于温度为315℃的1大卡热能的作功能力，后者又大于温度为66℃的1大卡热能的作功能力。热转化为其它形式的能的效率，在很大程度上取决于它的温度等级。

为此研究节能问题时，不仅要考虑能量的数量更是要考虑能位，以便提高热力学效率。

这就是发展的能量综合利用系统的特点。利用燃料燃烧时产生的高温位热能，先把它变成电能或机械能等比较高级形式的能，同时又把其比较低温位的热能用于加热工艺物料、热载体或发生低压蒸汽。

例如：高压锅炉发生高压蒸汽、带动透平发电，从透平出来的，10公斤压力的蒸汽用于工艺。

又如燃料在燃汽轮机内燃烧产生机械能带动发电机发电，从燃汽轮机排出的高温烟气经废热炉锅发生蒸汽加以利用，如此可以把燃料燃烧发生的热量的84~86%转化成电和蒸汽，更有把燃汽轮机所排出的高温烟气直接用于工艺物料加热，最后再用省煤器回收烟气中尚含有的低温位热来加热锅炉给水，这样燃料燃烧所发出的各种温位的热量都分别获得了合理利用。

在工业生产中目前尚有大量低温位热能，如何加以利用也是一个课题（上炼150~

90℃温位的热能就有3000多万大卡/时尚未利用)。

利用的途径:加热锅炉给水、预热加热炉进风都有一定的局限性,在发展的方案是利用作为加热低压蒸汽或丙、丁烷为工质以发电,这就须解决很多技术问题,突出的如防爆的发电机研制等(估计900万大卡可发电840千瓦,建设投资约1000元/千瓦)。

此外,是有热管的研究利用

(二) 充分合理利用:

要尽可能以煤代油作燃料,目前作为燃料消耗的400万吨原油应加工综合利用。

1. 以煤代油要改燃烧设备系统,要解决改变的燃烧技术。对上海来说还有一些需考虑的具体问题,即是在比较集中市区的工业,发电布局中,如何解决运输、堆场、出灰及环保等问题。

如12.5万千瓦发电机组日耗油约600吨,改烧煤(4000大卡/公斤左右)需1400吨/日,出灰约400~500吨/日(灰含量在30~40%),固体进出运输,总量近1800吨/日问题很大。

不少工厂又分散在市区居民稠密之区,烧煤的运输、出灰、环保更成问题。因此必须要全面考虑妥善规划,有计划的实现。在这方面还要研究发展煤油混烧技术,这对解决设备改造以及上述一些问题都会有帮助的。

2. 上海用作发电的燃料的原油不少于400万吨/年。石油是一个宝贵资源,原油直接作锅炉燃料使用实在可惜,应该加工综合利用,不但大大提高了使用价值,而且还可以取得大量化工原料供发展上海石油化学工业之用,它的经济价值亦将大为增加。

以300万吨原油(胜利、任丘各50%)作为燃料型加工提炼可得到:汽油70万吨;煤油7万吨;柴油21万吨;重油127万吨;液态烃13万吨;化工原料40万吨(可生产乙烯11.5万吨)。

产值60800万元;上交利润6700万元;税金9000万元;总积累15700万元。

如将汽、煤、柴油出口,可创外汇二亿七千余万美元。

	单 价	数 量	外 汇
汽油	320美元/吨	70吨	22400美元
煤油	200美元/吨	7吨	1400美元
柴油	180美元/吨	21吨	3780美元
共计			27580美元

投资,人民币1.8亿元(回收年限1.2年左右)。

此外,减少作燃料用油173万吨需要通过节约及以煤代油来解决。如燃油能采取种种措施后节约15%即90万吨,尚需以煤代用83万吨。是否也可以反过来进口所缺的重油,每吨美元100元。

3. 开发新能源:

新能源的研究开发直到工业应用需要花大力气和比较长的时间,因此在立足于当前的有限的常规能源的同时,就须着手新能源研究开发的工作。

对新能源的选择有多种多样,目前技术上成熟的是原子能发电,近来对原子能发电

的污染及其防治国外已逐渐取得一致认识，认为比火力发电干净。各国已重新下决心发展原子能发电。原子能发电自六十年代后期在各工业发达国家开始迅速发展以来，到七十年代中期在发电能源所占的比重英国为14%，美国11.4%，西德为10.8%，法、日、加为8%左右。法国的计划原子能发电的比重从78年的13%提高到85年的54%，日本原子能在能源构成中的比重将从75年的1.7%，增加到85年的5.4~7.4%，90年将达到11.2%，苏联计划到90年用原子能代油和气，节约石油2亿吨。上海应重新继续开发原子能发电的工作。另外郊区发展沼气，研究太阳能的利用，以及考虑潮汐发电等都是适应上海情况的新能源，宜有计划的进行。

兰炼高铝分子筛微球催化剂水蒸汽 减活特性的研究

华东化工学院 刘毅英 严正泽 翁惠新 毛信军*

分子筛裂化催化剂自六十年代在催化裂化装置上应用以来, 由于它的高催化活性、良好的选择性和稳定性, 因而获得了迅速的发展。它的问世促使催化工艺发生重大变革, 出现了提升管催化裂化新技术^[1]。采用提升管催化裂化新工艺可降低剂油接触时间, 避免反应产物的二次反应, 大大提高了汽油的产率。我国于 1974 年 4 月在兰州炼油厂催化剂分厂首批生产出我国自行研制的高铝担体稀土 Y 型分子筛微球催化剂^[1], 几年来产量和质量均有很大的提高。

在提升管催化裂化新工艺中, 为使分子筛催化剂保持较高的活性, 必须降低催化剂再生后碳的含量, 所以须采用较高再生温度, 较高压力, 改进空气分布, 这样对裂化催化剂抗高温水蒸汽减活性能也提出了新的要求。因此, 在实验室中评价分子筛裂化催化剂, 研究它在水热条件下减活的动力学行为, 正被愈来愈多的研究者所重视。Letzch^[3]、陈乃源^[4-5]、Cheter^[7]、Magee^[8]等相继进行了研究。虽然分子筛裂化催化剂的水热稳定性比无定形硅铝催化剂为高, 但是由于倾向用高温再生和某些操作不正常的出现, 分子筛裂化催化剂面临着更高的使用温度, 需要研制水热稳定性更好的分子筛催化剂。通过对分子筛裂化催化剂高温蒸汽减活动力学研究, 可以进一步找出催化剂的减活原因, 以便提高催化剂的抗减活性能。

本文采用不同温度和时间对分子筛裂化催化剂进行高温水蒸汽减活并测定其微反活性的实验方法, 对兰炼最近生产的高铝分子筛裂化催化剂的高温蒸汽减活性能进行了研究。

一、试验方法

对分子筛裂化催化剂水热减活稳定性的研究分二步进行, 即催化剂的水蒸汽减活处理和微活性测定。

1. 试验用催化剂

*参加本工作的还有李昌武、陈佩斐同志。

试验用催化剂为兰州炼油厂生产的高铝分子筛微球催化剂，批号79—10—63—73，其性质见表1。

兰炼高铝分子筛微球催化剂性质

表 1

微活性指数 (800℃, 4小时)	76.5
孔体积, 毫升/克	0.70
磨损指数, %	4.6
化学分析: Al_2O_3 , % (重)	24.8
Fe_2O_3 , % (重)	0.076
Na_2O , % (重)	0.11
SO_4^{2-} , % (重)	1.1
比表面积, $\text{米}^2/\text{克}$	617

为降低反应时的压力降和便于反应试验的重复性，须先将试验用的分子筛微球催化剂试样压片，然后打碎，过筛取 20—40 目的细粒备用。

2. 水蒸汽减活处理

水蒸汽减活处理的示意图见图1。

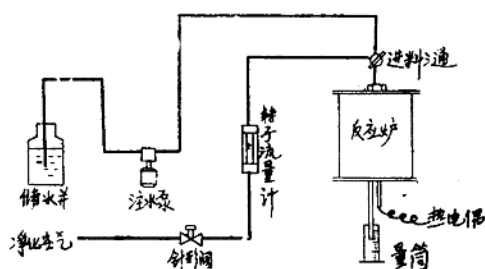


图 1 水蒸汽减活处理装置流程图

减活管系由 $\phi 32 \times 7 \times 650$ 不锈钢组成，在床层中心插有热电偶管。减活管内上下均装填瓷圈，在中间位置（相当于恒温段）装上催化剂（约装23克）。

减活炉采用三段加热，上下二段分别由 ZK—50 可控硅电压调整器控制，中段采用 DWT—702 精密温度控制仪控制。经测定在恒温时，减活管恒温段内催化剂床层上下二点的温度变化不超过 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。

将装填好催化剂的减活管插入减活炉中，升温。为防止吸附在催化剂表面上的水分引起予减活，待温度升到 500°C 左右时，开始从上部通入空气（约 120 毫升/分），以赶走孔隙中残留的水分。待温度进一步升到试验所需温度时，切断空气，开始用注水泵进蒸馏水，流量为 25~30 毫升/小时。高温水蒸汽经催化剂床层从减活管下部的出口管冷却，流出的水流入量筒，总进水量可从量筒中读得。保持恒温到试验所需的时间，然后切断进水，改通空气，自然冷却到 500°C 后，停止通空气，待冷至室温后取出。

3. 微活性测定

将不同温度和不同时间经水蒸汽减活处理后的分子筛裂化催化剂进行微活性测定。微活性测定采用石油化工科学研究院^[9]发表的方法。本试验中用北京分析仪器厂出品的 SP—2305 型 程序升温色谱仪, 固定液采用 SE—30。

为了改善柴油峰形, 减少拖尾, 我们采用改变速率的升温方法, 即汽油馏分升温速率取为 10℃/分, 汽柴油分界点后升温速率改为 17.5℃/分, 结果良好。

二、结果和讨论

1. 实验结果

(1) 不同时间的减活处理

分子筛裂化催化剂样品, 800℃下经 100% 水蒸汽 (0 表压) 减活处理不同时间 (2~20 小时) 后, 活性衰变结果见表 2。

分子筛催化剂 800℃ 下经 100% 水蒸汽减活处理后活性数据

表 2

时间, τ (小时)	2	4	8	11	14	17	20
微活性指数, MA	83.1	76.5	69.2	64.3	59.7	51.3	49.8

800℃减活速率常数的确定: 以 $\ln MA$ 对 t 作图, 得到一直线, 见图 2。表明该催化剂的减活反应为一级活性衰变反应。

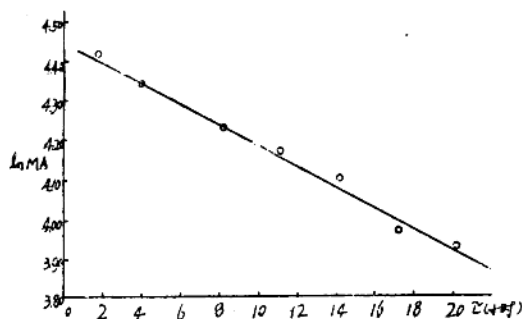


图 2 分子筛催化剂在 800℃ 下蒸汽减活不同时间活性变化

由式 $\ln MA = -kdt + \ln MA_0$ 。可知该直线的斜率即为 $-kd$, 用作图法求得此催化剂的减活速率常数 kd 为 0.693 天^{-1} , 催化剂的初活性为 85.9。

(2) 不同温度的减活处理

分子筛裂化催化剂样品, 在不同温度 (700~850℃) 下经 100% 水蒸汽 (0 表压) 减活处理 4 小时后, 活性数据列于表 3。

分子筛裂化催化剂在不同温度下经100%水蒸汽减活处理4小时后活性数据 表 3

温 度, t (°C)	700	725	750	775	800	820	850
微活性指数, MA	84.3	82.7	80.5	77.9	76.5	56.9	17.7

不同温度下减活速率常数的计算: 由催化剂初活性 MA₀ 及测定温度下的微活性指数, 根据一级活性衰变动力学方程 $kd = \frac{1}{\tau} \ln \frac{MA_0}{MA}$, 可算得不同温度下该催化剂的减活速率常数, 结果见表 4。

不同温度下减活速率常数 表 4

温 度, t (°C)	700	725	750	775	800	820	850
减活速率常数, k _d (天 ⁻¹)	0.113	0.228	0.390	0.587	0.693	2.471	9.478

表 4 数据表明兰炼分子筛裂化催化剂在不同温度下的衰变情况与文献^[7]报导的三种工业催化剂有类似的减活特征。

以 $\ln k_d$ 对 $1/T$ 作 Arrhenius 图不是一条直线 (见图 3), 表明在试验的温度范围内, 减活速率常数与温度之间不是简单的指数关系, 对于该类图形 Chester 等人^[1]用两个独立的指数曲线之和来关联:

$$k_d(T) = A_M e^{-E_M/RT} + A_Z e^{-E_Z/RT} \quad (1)$$

式中: A_M 为载体衰变频率因子;

E_M 为载体衰变活化能;

A_Z 为分子筛衰变频率因子;

E_Z 为分子筛衰变活化能。

我们采用改进牛顿法通过电子计算机求解 A_M 、 E_M 、 A_Z 、 E_Z 四个蒸汽减活参数, 结果列于表 5。

用改进牛顿法解得的蒸汽减活参数 表 5

A_M (天 ⁻¹)	E_M (千卡)	A_Z (天 ⁻¹)	E_Z (千卡)
2.27×10^8	4.30×10^4	$2.95 \times 10^{2.5}$	1.26×10^5

用上述蒸汽减活参数代入式 (1) 中, 可分别计算出各个温度下的减活速率常数 $k'd$ (计算值), 发现计算值 $k'd$ 与实验值 kd 偏差较大, 相对百分偏差高达 58.33 %, 见表 6。

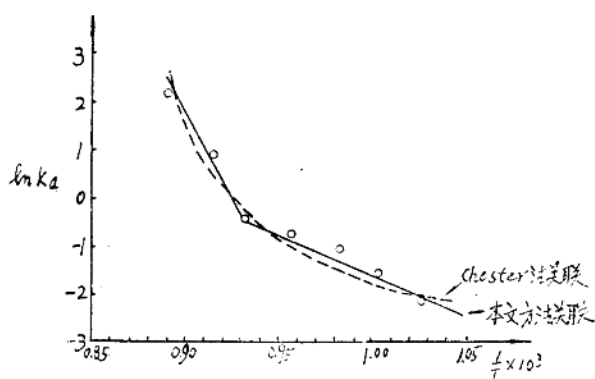


图 3 分子筛催化剂减活的温度关系

为此，我们使用了另一种方法关联，把图 3 的曲线分解为两条直线，即把减活速率常数与温度的关系关联成两个独立的 Arrhenius 方程：

$$kd_1 = A_M e^{-E_M/RT} \quad (700 \sim 800^\circ\text{C}) \quad (2)$$

$$kd_2 = A_Z e^{-E_Z/RT} \quad (800 \sim 850^\circ\text{C}) \quad (3)$$

改进牛顿法计算值与实验值偏差情况

表 6

温 度, $t(^{\circ}\text{C})$	700	725	750	775	800	820	850
实验值, k_d	0.113	0.228	0.390	0.587	0.693	2.471	9.478
计算值, k_d'	0.051	0.095	0.184	0.403	1.042	2.481	9.932
$k_d' - k_d$	-0.062	-0.133	-0.206	-0.184	0.349	0.010	0.454
相对百分偏差, %	54.87	58.33	52.80	31.35	50.36	0.40	4.79

取自然对数，得两个直线方程：

$$\ln kd = \ln A_M - \frac{E_M}{RT} \quad (4)$$

$$\ln kd = \ln A_Z - \frac{E_Z}{RT} \quad (5)$$

此二直线通过作图法即可求得蒸汽减活参数，见表 7。

用二直线作图法求得的蒸汽减活参数

表 7

A_M (天 $^{-1}$)	E_M (千卡)	A_Z (天 $^{-1}$)	E_Z (千卡)
2.80×10^7	3.71×10^4	1.20×10^{25}	12.37×10^4

用表 7 的蒸汽减活参数分别代入式 (2)、(3)，计算出各个温度下的减活速率常数 $k'd$ (计算值)，其与实验值的偏差情况见表 8。

二直线作图法计算值与实验偏差情况

表 8

温 度, $t(^{\circ}\text{C})$	700	725	750	775	800	820	850
实验值, k_d	0.113	0.228	0.390	0.587	0.693	2.471	9.478
计算值, k'_d	0.130	0.211	0.333	0.515	0.768	2.229	10.180
$k'_d - k_d$	0.017	-0.017	-0.057	-0.072	0.075	-0.242	0.702
相对百分偏差, %	15.04	7.46	14.62	12.27	10.82	9.79	7.41

可见用二直线法关联的结果, 相对百分偏差优于 Chester 法, 最大偏差仅为 15.04%, 较符合实际情况。

2. 讨论

(1) 分子筛裂化催化剂的水热减活稳定性是催化剂的重要性质之一, 研究催化剂的减活动力学方程能在一定范围内给出这种减活的定量概念。催化剂减活前后物理常数 (如比表面、结晶度等) 为关联动力学方程提供了重要的参数。但由于分子筛催化剂的裂化活性比较强, 有时这些物理常数虽已发生变化, 但活性却仍不变。因此, 直接用分子筛裂化催化剂的活性作为参数, 关联动力学方程更能反映催化剂的活性衰变的规律。本文通过对分子筛裂化催化剂水热减活——微活性测定等过程, 用减活催化剂的微活性指数作为关联参数, 导出了催化剂活性衰变的动力学方程式:

$$700\sim 800^{\circ}\text{C}\text{时}, kd_1 = 2.80 \times 10^7 e^{-\frac{3.71 \times 10^4}{RT}} \quad (6)$$

$$800\sim 850^{\circ}\text{C}\text{时}, kd_2 = 1.20 \times 10^{15} e^{-\frac{12.37 \times 10^4}{RT}} \quad (7)$$

(2) 分子筛裂化催化剂即包含活性较高的分子筛组分, 又包含活性较少的载体组分, 两者具有不同的减活特性。由图 3 知, 低温 (700~800℃) 和高温 (800~850℃) 得到两根不同的减活线。从图 4 可见, 蒸汽老化四小时的催化剂当温度由 700℃升高到 800℃时, kd 仅变化 0.580天^{-1} , 而当温度由 800℃升高到 850℃时, kd 竟增大了 8.785天^{-1} 。由此可知, 当温度低于 800℃时, 由于分子筛稳定性比较好, 分子筛结晶度下降不明显, 而载体的孔隙度减少则是催化剂减活的主要原因。由于载体活性较低, 故它的减活对总的催化剂减活影响不是太大, 所以 kd 的变化不大。当温度高于 800℃, 由于分子筛结晶度开始明显破坏, 因而减活大大加速。故兰炼高铝分子筛裂化催化剂的衰变动力学方程, 可用两个单独的指数方程来表示。

由表 7, 对照两个单独的一级衰变动力学方程的 A 和 E, 发现数量级相差很大。所以, 高温时减活反应的温度效应很敏感, 不能采用简单地提高减活温度方法来代替较长的减活时间, 否则将得出一个错误的结论。

(3) 由于温度上升可使催化剂活性“突然衰变”, 兰炼分子筛微球催化剂蒸汽减