

第六届世界石油会议 报告论文集

第 三 卷

第 一 分 册

中国工业出版社

81.7083
446
:3-1

第六届世界石油会议报告论文集

第三卷 油、气加工

第一分册

34208/16

中国工业出版社

第六届世界石油会议报告论文集

第三卷 油、气加工

第一分册

*

石油工业部石油科学技术情报研究所图书编辑室编辑（北京北郊六铺炕）

中国工业出版社出版（北京佟麟阁路丙10号）

北京市书刊出版业营业许可证出字第110号

中国工业出版社第三印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

*

开本 $787 \times 1092^{1/16}$ ·印张 $9^{1/8}$ ·字数196,000

1964年11月北京第一版·1964年11月北京第一次印刷

印数0001—1,430·定价（科七）1.30元

*

统一书号：15165·3227（石油-184）

中譯本編輯說明

第六屆世界石油會議于 1963 年 6 月在西德法蘭克福市召開。有 35 個國家參加了專業報告會，共提供了 277 篇報告。

這個報告集的中譯本是根據第六屆世界石油會議 (Sixth World Petroleum Congress) 報告論文資料翻譯的。除個別報告論文未列入外，絕大部分均選入本報告集中。

為了便於廣大讀者閱讀，我們盡量將同一專業的報告論文併入同一分冊。

中譯本分 8 卷（計分 17 個分冊），將陸續編輯出版。

第一卷——地質、地球物理（分一、二、三、四分冊）；

第二卷——鑽井、采油（分一、二分冊）；

第三卷——油、氣加工（分一、二分冊）；

第四卷——石油化學（分一、二分冊）；

第五卷——石油產品組成及分析（分一、二分冊）；

第六卷——油品的應用（分一、二分冊）；

第七卷——儲運、工程和材料（分一、二分冊）；

第八卷——石油工業經濟。

× × ×

本報告論文集是第三卷第一分冊，內容包括油、氣加工方面的報告論文 12 篇。

本報告集可供我國石油科學研究人員、工程技術人員及院校師生參考。

目 錄

催化加氢法改善瓦斯油的傾点和浊点.....	J.E.M.馬黑莎 (1)
加氢裂化用于石油炼制和石油化学品的制造.....	R.鮑士等 (7)
己烷馏分的低溫異构化.....	T.C.奧梅 (24)
含氮油品催化加氢的典型研究.....	J.寶尔曼等 (33)
原油或瀝青质渣油的脫瀝青及加氢脫硫.....	V.貝尔蒂等 (45)
壳牌公司 C_4/C_6 馏分液相異构化法	W.M.J.魯迪苏奇等 (67)
用模拟计算机对催化裂化装置再生器能量回收系統进行 的模拟	C.A.J.M.凡得海登等 (81)
埃索麦克斯 (Isomax) 过程的反应与机理.....	V.海恩塞尔等 (93)
渣油加氢脫硫过程的机理与速度	H.比塞等 (101)
催化制氢法.....	E.A.考姆雷等 (112)
部分氧化法制造工业用氢——德士古法.....	C.P.馬利昂等 (121)
用加氢方法生产高級潤滑油和石蜡	A.B.阿加福諾夫等 (130)

93273

催化加氢法改善瓦斯油的 倾点和浊点

J.E.M. 馬黑莎

【摘要】 在炼制过程中常用的催化加氢脱硫并不改变瓦斯油的倾点和浊点。这些指标可以在更苛刻的条件下，尤其通过提高操作温度来降低。但是这种操作方法的产率不够令人满意，因为裂解产生大量的汽油。改变加氢脱硫催化剂的载体，可能在不产生大量加氢裂解汽油的条件下，降低瓦斯油的倾点和浊点。这样就能得到良好的瓦斯油产率。

曾用担載在加氧化硅的氧化鋁上、由氧化鈷及氧化鉬組成的催化剂进行試驗，并討論了反应机理。

一、引言

石油产品、尤其是中間馏分的规格愈趋严格，迫使炼制方法愈趋进步。同时，催化加氢脱硫日益得到应用。中間馏分的低温特性——倾点及浊点通常限制了蒸馏切割的上限。产率决定于所加工的原油的性质。所有能降低凝固点的办法都能延伸蒸馏终点，因而就增加了产率。在这些产品需要量很高的欧洲特别需要研究尽可能提高中間馏分的产率。

利用某些添加剂可以改善凝固点，但不能改善浊点。在低温时可泵送性及滤油器的堵塞恰巧与最初结晶的形成有关，所以主要是与浊点而不是与倾点有关。

应该通过对决定凝固点及浊点的組分的直接作用来研究改善低温性质。正构烷在这方面起重要作用。从图1可以看出正构烷的萃取改善了倾点和浊点；完全的萃取能获得极低的值。用脲素选择萃取正构烷是可能的。处理瓦斯油时，除非所脱除的正构烷有价值，否则这种方法就不够经济。

显然，能找到一种选择性地、即使是部分地脱除正构烷的方法也是很有意义的。这正是本研究工作所要探寻的方面。

一种能成功地脱除正构烷的方法是异构化，带支链的分子有凝固点较低的特性。参考了正构烷及异构烷的热力学平衡后，认为这种方法似乎是值得试验的。这方面的第一项试

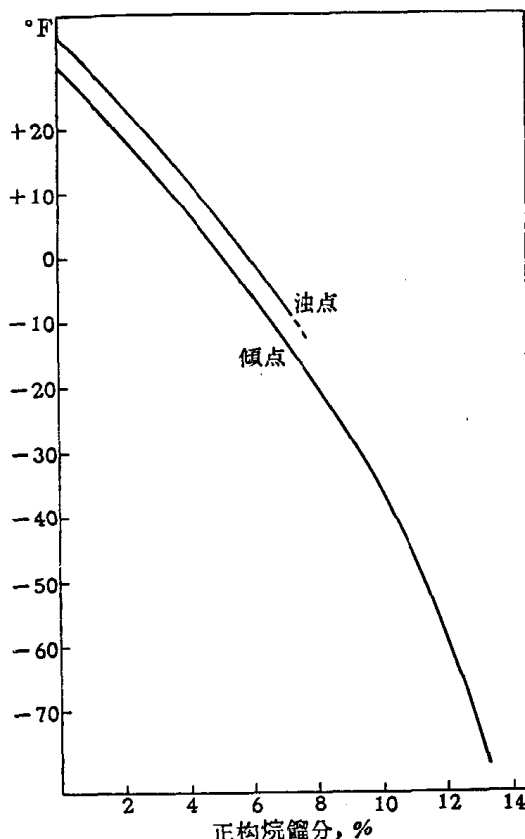


图1 瓦斯油的倾点与浊点 (°F) 与正构烷馏分的百分率的关系

驗表明在平衡時存在的正構烷的百分率隨鏈的加長而減少。這樣在平衡時， C_5 約40% 是直鏈分子^①， C_6 約30%， C_7 20%， C_8 10%。所以對分子量位於 C_{20} 及 C_{30} 之間的瓦斯油，應該指望存在着更少量的正構烷。如果是這樣，那麼，在毛嚴-歐賢原油的瓦斯油餾分中，正構烷的百分率約為 15% 左右，這就是說，即使把環烷及芳烴都當做烷烴來計算正構烷在烷烴中的百分率，此值也顯然是太高了。

從催化劑研究者的觀點看來，應對瓦斯油進行一些試驗，以便觀察反應以及確定操作條件。

二、試驗部分

試驗是在固定床小型裝置上進行的。裝催化劑的反應器容積為 100 毫升。反應器垂直放在黃銅-鋁塊中，利用三個分別自動調節的電阻加熱。在反應器中央有一個熱電偶孔穴，能把熱電偶放在任何高度。催化劑床層保持完全等溫、允許偏差 1 或 2°C。此外，每一單元都備有一台注入液體的活塞泵，一個能調節及測量出入氣體量的系統，一個容有參比壓力室的壓力調節器，一個加壓分離器及一個常壓分離器。

反應產物在蒸餾拔掉輕餾分後，按 A.S.T.M. 方法進行分析。

本研究中所用催化劑是由英國韋德內斯 (Widnes) 的史賓斯有限公司 (P. Spence Ltd) 提供的；均為直徑 3 毫米的正圓柱體。

三、試驗結果

毛嚴-歐賢原油的餾分是富含硫的，因此首先想利用抗硫的催化劑。一般在煉制操作中利用的脫硫催化劑是沉積在氧化鋁上的 14.5% 氧化鉬及 2.5% 氧化鈷，所以首先利用這種催化劑。大家知道在常用的脫硫操作條件下，一方面產品的凝固點不會改善，而另一方面從裂解加氫產物所得的比原料輕得多的產品很少。在採用更苛刻的條件下，尤其顯著地提高溫度時，可能使凝固點顯著降低（表 1）。這種結果是在裂解使產品變得更輕的條

表 1

進料： 瓦斯油 250°C—390°C。							
催化劑： MoO_3 , 14%； CoO , 2.5%； Al_2O_3 , 83%。							
操作條件： 壓力，50 公斤/厘米 ² ；液時空速 = 1（每小時每容積催化劑上瓦斯油的容積）； $H_2/HC = 5/1$ （氫對烴分子比）。							
操作溫度	250°C 以上殘留物收率 容%對原料	傾點 ASTM °F	油點 ASTM °F	硫 % 重	比重 d_{15}^4	柴油指數	氫耗量 升 H_2 /升瓦斯油
進料		+35	+36	2.00	0.876	47	—
450°C	61.5	+30	+38	<0.01	0.855	52.5	62
465°C	54	+30	+34	<0.01	0.860	48.5	80
480°C	38	+15	+26	<0.01	0.883	37	72

① 按原文應為支鏈分子，但在技術上應為直鏈分子。——譯者

件下获得的。

本試驗中所用的催化剂不呈現酸性，这可以利用一个简单反应，即正戊烷的异构化来証实。它有效地表現出这种催化剂实际不具有异构化性能。所以要研究一个能增加异构化活性而不提高裂解活性的方法。为此，加氧化硅于载体中使之酸化；所加入之量以不引起强烈的裂解为限。利用氧化硅酸化的好处是很稳定。所以取約含 10% 氧化硅的催化剂进行試驗。

这种催化剂在正戊烷异构化反应中呈現了优良的活性。为了确定更有利的反应溫度，曾研究了一个典型化合物、即十六烷的反应。用气液色譜对反应产物的考察显示出，在 435°C 时异构物的生成并不伴随以很剧烈的裂解。所选用的其它条件是能在炼厂中实际应用及接受的条件。

同时，表 2 显示出用氧化硅酸化的催化剂可使凝固点降低而不引起很显著的裂解。

表 2

进 料： 瓦斯油 250°C—390°C。						
催化剂： MoO ₃ , 14%；CoO, 2.5%；Al ₂ O ₃ , 72.5%；SiO ₂ , 11%。						
操作条件： 压力，50 公斤/厘米 ² ；液时空速=1；						
H ₂ /HC=5/1；						
溫度，435°C。						
250°C以上残 留物产率 对原料油	倾 点 ASTM °F	油 点 ASTM °F	硫 % 重	比 重 d ₁₅ ⁴	柴 油 指 数	氢 耗 量 升 H ₂ /升瓦斯油
进 料	+35	+36	2.00	0.876	47	—
70% (容)	+25	+30	<0.01	0.856	54	47

这些結果是指相当于初馏点与原料相同的瓦斯油。如果是切割 200°C 以上的而不是 250°C 以上的合成瓦斯油，則产率超过 81%；凝固点为 +20°F，油点为 +30°F。实际上切割的下限是根据残留物的閃点决定的；可将它进一步規定低于 200°C，即約为 150°C。

表 3

进 料： 瓦斯油 250°C—390°C。						
催化剂： MoO ₃ , 14%；CoO, 2.5%；Al ₂ O ₃ , 12.5%；SiO ₂ , 71%。						
操作条件： 压力，50 公斤/厘米 ² ；液时空速=1；						
H ₂ /HC=5/1；						
溫度，435°C。						
250°C以上残 留物产率 对原料油	倾 点 ASTM °F	油 点 ASTM °F	硫 % 重	比 重 d ₁₅ ⁴	柴 油 指 数	氢 耗 量 升 H ₂ /升瓦斯油
进 料	+35	+36	2.00	0.876	47	—
51% (容)	+25	+30	0.04	0.856	54	82

最后，已証实增加氧化硅的量也可使凝固点下降，但产率則显著地降低，而且氢耗量

显著地增多。在含 85% 氧化硅的氧化硅-氧化铝载体上、以同上比例的氧化钴及氧化钼做成一个催化剂。这一组成正相当于催化裂化所用的组成。结果见表 3。

表 4

进 料:	瓦斯油 300°C—440°C。		
催化剂:	MoO ₃ , 14%; CoO, 2.5%; Al ₂ O ₃ , 12.5%; SiO ₂ , 71%。		
操作条件:	压力, 50 公斤/厘米 ² ; 液时空速=1; H ₂ /HC=5/1; 温度, 435°C。		
产 率	倾 点 ASTM °F	油 点 ASTM °F	
进 料	+65	+70	
汽油 初馏—152°C: 7% (重)	—	—	
152°C 以上残留物: 89.1% (重)	+55	+64	
瓦斯油 152°—350°C 37.8% (重)	0	0	
152°—360°C 45.2% (重)	+15	+24	
152°—370°C 60.3% (重)	+35	+36	

在某些情况下, 凝固点下降还不足以保证产品可以直接应用; 这是由于某些原料的反应性低; 在这种情况下, 把反应产物分馏很有意义。这样一种情况示于表 4 所举之例中。

这方面问题在这里还不能进一步讨论, 因为本研究的目标限于考察由反应产物简单拔顶所得的馏分。

表 5 表明了改变操作条件的影响。所示的

产率是指不同温度下反应产物拔顶所得的瓦斯油。切割点选得很低: 152°C, 使瓦斯油的闪点还能合格: 约 170°F。

表 5 的结果表明氢对烃的比例对产率、倾点和油点不起太大作用。反之, 温度与空速则有很大影响。

四、结果的讨论

虽然正构烷的比例显然离热力学平衡时所应达到的值还很远, 凝固点的降低似乎首先是由于最高分子量的分子被部分除掉而引起的。

同样, 如果将原料及相当于表 2 所示的例子中产品的实沸点蒸馏曲线进行比较时, 就会看到, 当初馏点相同时, 产品的蒸馏曲线较低:

初馏
点 10% 30% 50% 70% 90%

瓦斯油

原料: 250°C: 270°C 300°C 322°C 349°C 382°C

反应产品

250°C—

终点 ① 250°C 262°C 290°C 310°C 332°C 368°C

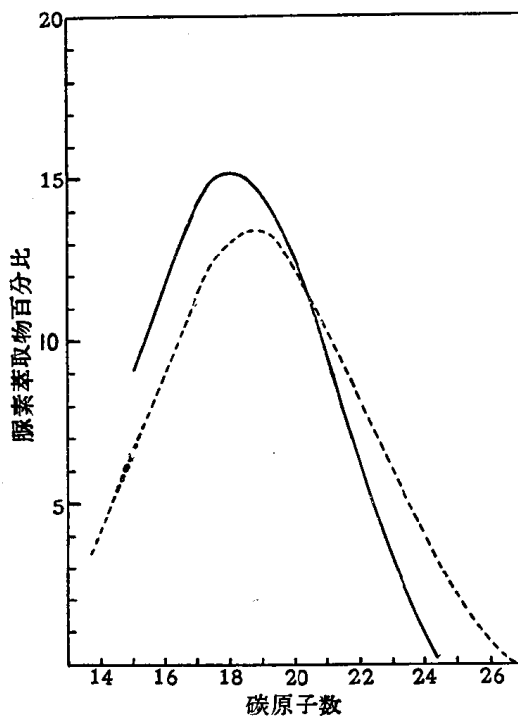


图 2 脲素萃取物中正构烷的分布与碳原子数的关系
实线: 原料中的 虚线: 产品中的 (操作条件见表 2)

① 原文为初馏。——译者

表 5

操作条件的影响

进 料: 瓦斯油 250°C—410°C。

催化剂: MoO_3 , 14%; CoO , 2.5%; Al_2O_3 , 72.5%; SiO_2 , 11%。压 力: 50 公斤/厘米²。

小 时	試驗 編号	H_2/HC	液时 空速	溫 度 °C	損失及 輕馏分 %(重)	油 —152°C 初馏%(重)	—200°C 初馏%(重)	—250°C 初馏%(重)	残 留 物			
									切 割 度 °C	傾 点 ASTM °F	油 点 ASTM °F	产 率 %(重)
进 料									250	+45	+44	
34—38	1	10/1	1	435	6	16.7	25.6	40.4	152	+ 5	+14	77.3
					6	16.7	25.6	40.4	200	+ 5	+18	68.4
					6	16.7	25.6	40.4	250	+10	+22	53.6
41—45	2	5/1	1	435	4.6	11.7	18.6	31.9	152	+ 5	+18	83.7
					4.6	11.7	18.6	31.9	200	+10	+20	76.8
					4.6	11.7	18.6	31.9	250	+10	+22	63.5
48—52	3	20/1	1	435	5.4	14.6	22.9	37.1	152	0	+10	80.0
					5.4	14.6	22.9	37.1	200	+ 5	+14	71.7
					5.4	14.6	22.9	37.1	250	+ 5	+20	57.5
55—59	4	50/1	1	435	5.8	14.5	23.2	37.8	152	- 5	+ 8	79.7
					5.8	14.5	23.2	37.8	200	0	+10	71.0
					5.8	14.5	23.2	37.8	250	+10	+14	56.4
62—70	5	10/1	0.5	435	9.4	22.5	33.8	49.6	152	-10	+ 8	68.1
					9.4	22.5	33.8	49.6	200	-10	+10	56.8
					9.4	22.5	33.8	49.6	250	+ 5	+18	41.0
72—74	6	10/1	2	435	0.8	6.0	10.2	20.4	152	+15	+30	93.2
					0.8	6.0	10.2	20.4	200	+15	+32	89.0
					0.8	6.0	10.2	20.4	250	+30	+36	78.8
78—82	7	10/1	1	420	1.9	5.9	9.8	19.9	152	+30	+32	92.2
					1.9	5.9	9.8	19.9	200	+30	+32	88.3
					1.9	5.9	9.8	19.9	250	+30	+34	78.2
82—90	8	10/1	1	450	9.4	20.1	30.1	44.8	152	- 5	+ 6	70.5
					9.4	20.1	30.1	44.8	200	+ 5	+22	60.5
					9.4	20.1	30.1	44.8	250	+10	+28	45.8

另一方面,在这两种情况中,用脲素萃取法所测定的正构烷百分率实际上是一样的,約为 13.5% (重) 左右。正构烷脲素萃取物的气液色譜的檢驗表明較重的烷烴 已被脫除。同时还看到較輕烷烴的百分率略有增加,见图 2。

較輕烷烴的百分率有所增加是并不奇怪的。由于裂解的結果,从較长分子的支鏈分出的正构烷补充了原来存在的烷烴中的正构烷。这种情况还在含約 2% 正构烷的瓦斯油的眞空蒸餾时,由于裂解而出現过;所得瓦斯油約含 4% 的正构烷,其增加就是由于上面列举的原因。

本研究的結果以及其它关于降低傾点的工作 [1, 2, 3, 4] 所得的結論表明了載 体 的 酸 度所起的重要作用。在把氧化硅加到氧化鋁中而产生酸性的情况下,观察到氧化硅对氧化

鋁的百分比介于 10 到 40% 之間最为有利。在选择性加氢裂解中，为获得尽可能高的液体产率也要求同样范围的氧化硅浓度〔5〕。

所以，在有輕微異构化的加氢裂解中所得的凝固点降低似乎是由于载体的酸度所引起的，其作用是助长鋁离子的形成。鋁离子作为中間产物有效地参与了許多反应，如裂解及異构化。我們表明：仅作为催化剂载体用的氧化鋁不会产生預期的效果。应该认为：氧化鋁所产生的酸为非质子型〔6〕，其酸度还是不够大的。在催化裂化中所用的类型氧化硅-氧化鋁（85/15）所产生的酸度是很强的，在反应中伴随着生成很多的气体和汽油。这里酸性中心主要是质子型〔7〕。事实上已經表明：相当于 17.5% 氧化鋁、82.5% 氧化硅的組成是产生最大质子酸〔7〕的組成。反之，在含氧化硅百分率較少的氧化硅-氧化鋁中显然质子酸是較少的，而它們的总酸度，由于主要是非质子酸，对含 10% 氧化硅的混合物为最大。

五、結 論

在催化加氢中获得了傾点及浊点的降低。操作条件很接近于催化脫硫。催化剂起了重要的作用，其酸度应小心地調节。所要求的效果是由于較重餾分的轉化而达到的。

参 考 文 献

- 〔1〕 Housam E.C. et Wilson P.S.—The British Petroleum Company Brevet belge n° 572,367—16 avril 1959.
- 〔2〕 Housam E.C. et al.—The British Petroleum Company Brevet belge n° 596,233—14 février 1961.
- 〔3〕 Lainé Bernard et Vernet Charles—Société Française des Pétroles B.P. Brevet français n° 1,248,561—7 novembre 1960.
- 〔4〕 Tupman K. et Irving D.R.—The British Petroleum Company. Brevet belge n° 607,367—18 décembre 1961.
- 〔5〕 Watkins H.—Universal Oil Product Company Brevet belge n° 610.066—1er mars 1962.
- 〔6〕 Pines H. et Haag W.O.—«Alumina: Catalyst and Support. I. Alumina, its Intrinsic Acidity and Catalytic Activity»—J. Am. Chem. Soc. 82, 2471-83 (1960).
- 〔7〕 Holm V.C.F., Bailey G.C. et Clark Alfred «Acidity studies of silica-alumina catalysts» —J. Phys. Chem. 63, 129-133 (1959).

(董人鴻譯 錢鴻业校)

加氢裂化用于石油炼制和 石油化学品的制造

R. 謝士 C. 克里門等

【摘要】 根据欧洲市场的需要，法国石油研究院对加氢裂化过程开展了深入的研究。

进行了以下一些工作：

1. 加氢裂化反应动力学的基础研究及选择性催化剂的改进。
2. 不同应用场合下操作条件的研究及工业过程的制定。

从上述研究工作的第一部分得到了反应的基本参数，并确定了催化剂的合理工作特性。这些基本资料构成了进一步在中型规模上拟订下述不同过程的基础：

(1) 以生产最多的、合乎现行规格的、特别是低凝固点柴油为目标的石蜡基瓦斯油及减压馏出油的加氢裂化。

(2) 以生产 (C_3-C_5) 轻烷烃为目标的 $C_7-150^\circ\text{C}$ 汽油的加氢裂化，以及为生产液化石油气的 (C_5-C_6) 轻汽油的加氢裂化。

所得的结果已为每种过程提供了工艺及工程的基础数据。对于过程的实现中所发生的技术问题是在专家们的合作下研究的。

提出了哈西-迈撒乌德 (Hassi-Messaoud) 汽油加氢裂化时原料的规范、产品产率、投资及水、电、汽费用。

一、引言

从寻找易于适应市场特殊需要的选择性过程出发，石油馏分的加氢裂化反应实际上已成为世界上许多研究工作的目标。

在美国，过程的研究是为了汽油及马达燃料的生产。与此同时，法国石油研究院估计到欧洲市场的需要，进行了以下工作：

1. 一方面，用石蜡基常压瓦斯油及减压馏出油加氢裂化获得高品质轻柴油；
2. 另一方面，将 C_5-C_6 及 $C_7-150^\circ\text{C}$ 的窄馏分加氢裂化以生产 C_3-C_5 轻烷烃。

研究成果系统地发表在许多关于加氢处理的论文中；在这方面，法国石油研究院在基础工作和工业化方面都进行了巨大的努力。关于加氢脱硫的报导已经在第五次世界石油会议上提出^[1]，从那时以来，法国石油研究院特别致力于重整的研究。

工艺方面的研究工作，尤其是催化剂的选择，经常需要基础研究工作的支持及指导：这包括加氢裂化反应动力学的研究，和物理化学及物理-机械性质研究以使催化剂研究更完善、更具有特点。

二、动力学基础的研究

从初期反应动力学 (initial kinetics) 的研究结果, 我们了解了与所有二次連續反应无关的及把催化剂的老化減到最低限度时催化剂的基本功能 (裂化、異构化、加氢)。在更细致的試驗阶段, 这些基本功能則利用从每种过程的速度方程式获得的动力学参数: 速度常数及吸附指数来表示。

这里提供一些研究的结果:

1. 正庚烷的加氢裂化,
2. 乙基苯的加氢脫烷基,
3. α -甲基萘的加氢脫烷基。

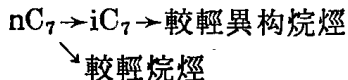
这些例子并不代表从法国石油研究院的观点所采取的实际过程, 但表明了动力学方法的应用, 这种方法能使人: (1) 对催化剂的性能有更好的了解, (2) 按族把催化剂分类, (3) 向着最惠的操作条件迈出第一步。

試驗方法——利用了經典的方法, 包括寻找郎繆尔型动力学方程式, 以便对試驗結果作出最好的計算^[2]。实验参数选用 $a = P_H/P_{HC}$ (总压力恒定), 同时曾在不同总压力下進行試驗。取比速度 r 作为 a 之函数作成动力学方程式之直綫图。

1. 正庚烷的加氢裂化 (图 1)

这里提出了在氟化的鉑/氧化鋁催化剂上所获得的结果。

宏观的反应机理可表达如下:



在初期反应动力学基础上, 可以区分異构化及裂化的基本函数。研究动力学有两种方法, 其中較好的公式是具有經典的形式:

$$r = k \frac{b_A P_A}{1 + b_H P_H + b_A P_A}$$

与总压力 P 及与 a 呈直綫函数的公式为:

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{k} + \frac{1}{b_A P} [1 + b_A P + a(1 + b_H P)]$$

異构化的結果与文献的記載^[3]相符。

从这些結果可导出吸附指数的比值, 以及加氢裂化与異构化的速度常数的比值: 即:

$$\frac{k_{\text{裂化}}}{k_{\text{異构化}}} = 1.6。$$

这表明了催化剂是裂化型的, 并解释了在工业操作的条件下它所以很少生产較輕異构物的原因^[4]。反之, 在 Ni/氧化硅-氧化鋁上所作类似的工作則表明了催化剂的異构化特性。

2. 乙基苯的加氢脫烷基 (图 2)

这里提出了用担載在强酸性氧化硅-氧化鋁上的鎳及硫化鎳催化剂所得的结果。虽然热力学条件有利, 但不能确証发生了加氢, 这种催化剂的主要功能限于加氢脫烷基。

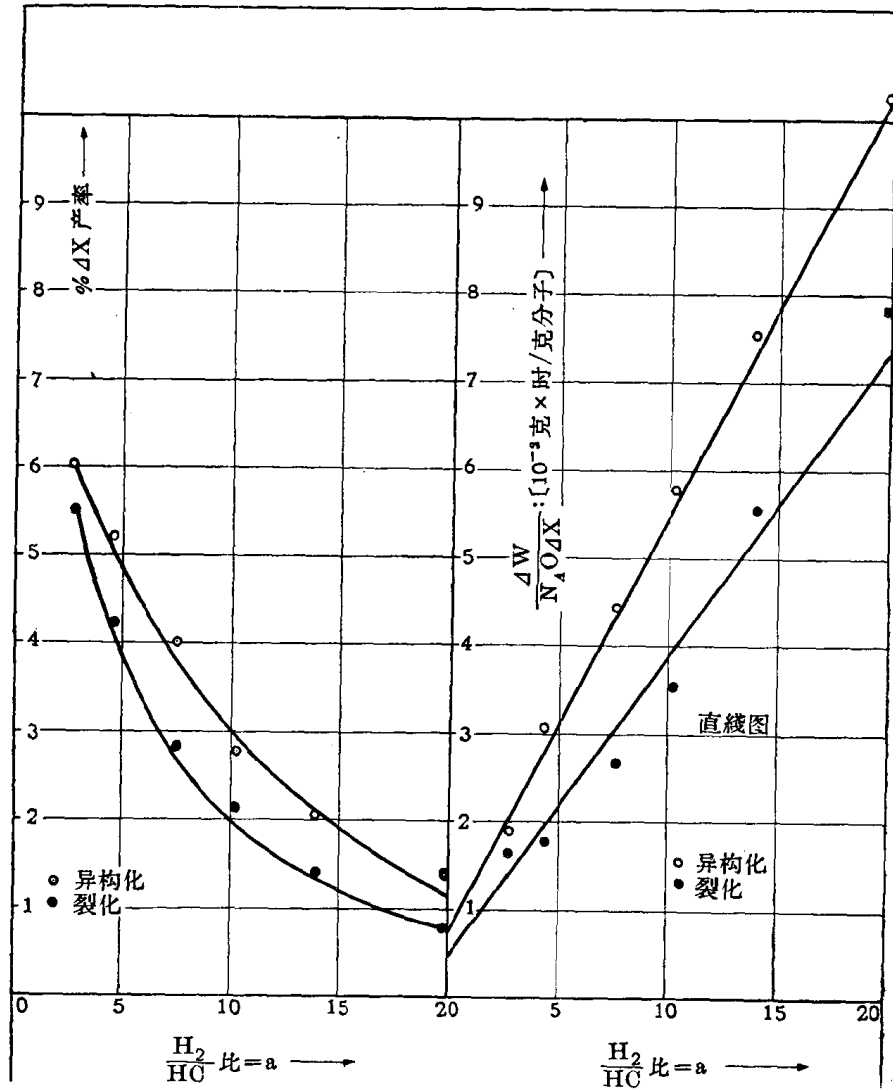


图 1 正庚烷的加氢裂化, 催化剂 $Pt/Al_2O_3 \cdot HF$
温度: $410^\circ C$ 压力: 60 公斤/厘米²

图 2 表明每一组分为一级竞争吸附者最好。这相当于速度式:

$$r = k \cdot \frac{b_A P_A b_H P_H}{(1 + b_H P_H + b_A P_A)^2}$$

它与总压力呈直线函数, 并得出:

$$\sqrt{\frac{a}{r}} = \frac{1 + b_H P}{P \sqrt{k b_A b_H}} a + \frac{1 + b_A P}{P \sqrt{k b_A b_H}}$$

这样得到:

(1) 吸附指数值。

Ni/氧化硅-氧化铝

$[(\text{气压})^{-1}]$

$b_H = 0.0158$

$b_A = 0.11$

$b_A/b_H = 7$

NiS/氧化硅-氧化铝

$[(\text{气压})^{-1}]$

$b_H = 0.064$

$b_A = 0.33$

$b_A/b_H = 5.2$

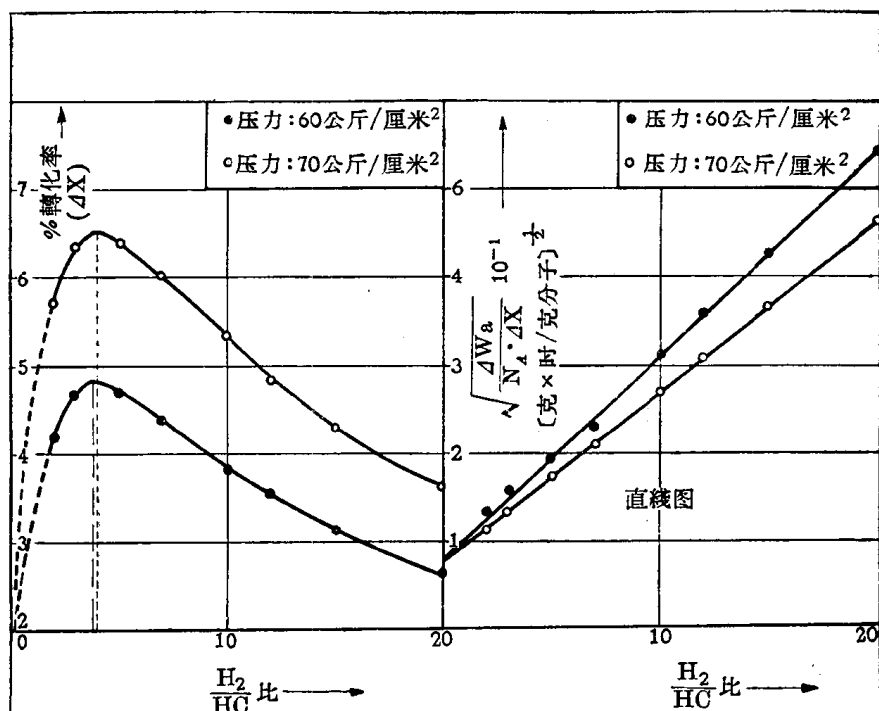


图 2 在 $\text{Ni/SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 上乙基苯的加氢脱烷基 温度: 450°C

(2) 速度常数。

可以在不同的试验压力下计算其数值。尤其从压力影响的角度上看, 所观察到的恒定情况证明了速度方程式的适用性。得出

Ni/氧化硅-氧化铝

$k = 10 \text{ 克分子/克/小时}$

NiS/氧化硅-氧化铝

$k = 12 \text{ 克分子/克/小时}$

小结:

这两个催化剂的速度常数很接近, 吸附指数的比值相差也不大, 并且有利于芳香烃的吸附。它们的吸附指数的绝对值差得很多, 硫化镍约高两倍, 在实际过程中表现为速度较高。约当 $P_{\text{H}_2}/P_{\text{Hc}} = 4$ 时, 速度最高。工业上一般都采用 a 的较高数值来操作, 这样, 开始时的速度略为减低, 但同时, 催化剂的失活速度也减慢。

3. α -甲基萘的加氢脱烷基 (图 3)

这里提出了用担载在用钾稳定的氧化铝上的氧化铬催化剂所得的结果。在所用的操作条件下, 证明有裂化及加氢两平行反应。对两种反应分别进行了研究, 并且正确地找出了与乙基苯加氢脱烷基相同的动力学公式。从转化直线图得到动力学常数:

加氢裂化

$b_{\text{H}} = 0.085 [(\text{气压})^{-1}]$

$b_{\text{A}} = 0.0109 [(\text{气压})^{-1}]$

$b_{\text{A}}/b_{\text{H}} = 0.13$

$k = 3.506 [(\text{克分子/克/小时})]$

加氢

$b_{\text{H}} = 0.0028 [(\text{气压})^{-1}]$

$b_{\text{A}} = 0.0945 [(\text{气压})^{-1}]$

$b_{\text{A}}/b_{\text{H}} = 3.4$

$k = 35.3 [(\text{克分子/克/小时})]$

两种反应的吸附指数不同, 这表明裂化及加氢是在两种不同类型的活性中心上进行的。此外, 应该指出对于裂化来说, 吸附指数的比值是乙基苯时吸附指数比值的倒数; 在

酸性载体的催化剂上, 芳香烃比氢更强烈地吸附, 而在氧化铝载体的催化剂上, 芳香烃则比氢较弱地吸附。在后一情况中, $r=f(a)$ 的曲线在较小的 a 值 ($a=0.25$) 处有一最大值, 这在试验中是观察不到的, 因为这是在催化剂失活区域中。

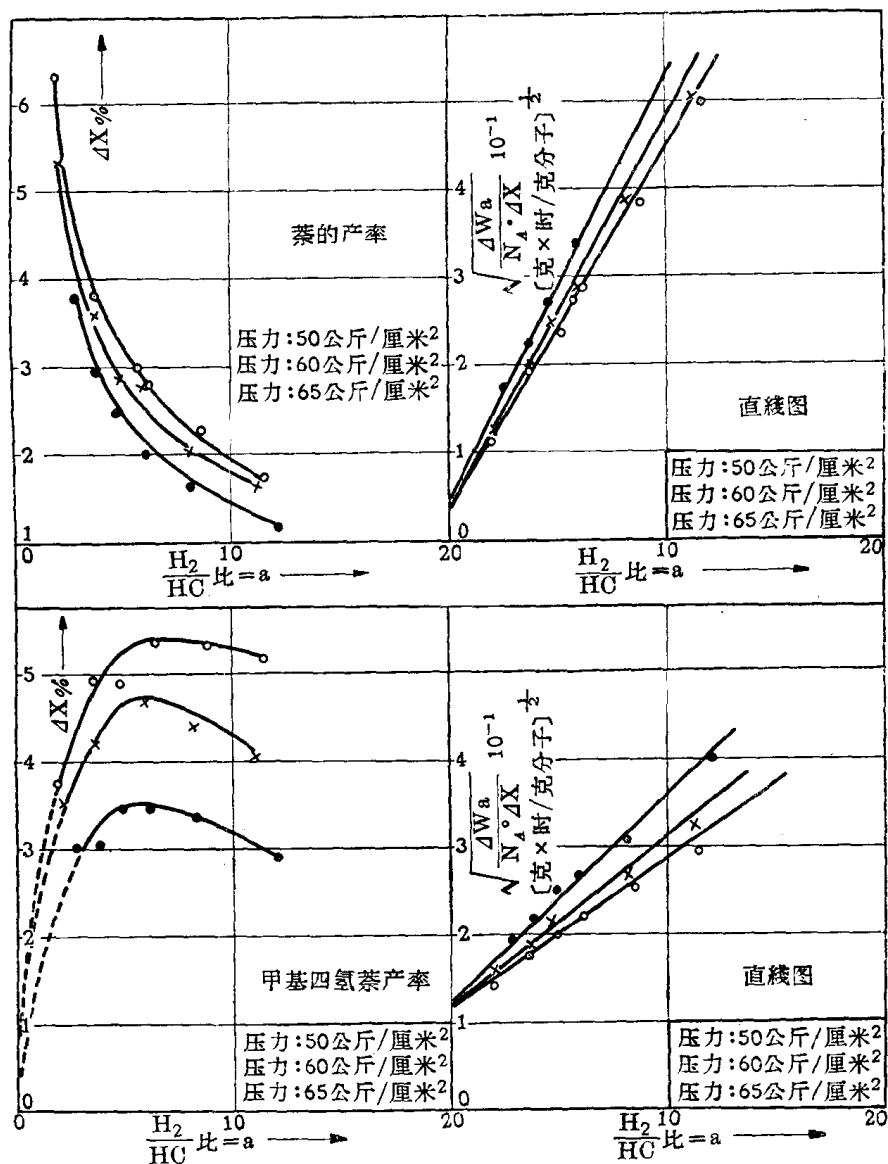


图3 α -甲基萘加氢脱烷基
催化剂: Cr_2O_3/Al_2O_3 温度: $500^\circ C$

关于这两种加氢脱烷基过程的结论:

- (1) 这两种情况的动力学方程式相同, 并且确切说明了被吸附分子间的竞争。
- (2) 吸附指数的绝对值相差很大, 这说明无疑有两种不同的机理。一般地说:
 - 1) 在酸性催化剂上乙基苯加氢脱烷基是镧离子机理。
 - 2) 在氧化铝-氧化铬上 α -甲基萘的加氢脱烷基是游离基机理, 且反应是在较高温度下进行的。

4. 结论

初期反应动力学的研究构成了一种方法, 可以将催化剂按它们的基本函数分类: 裂

化、异构化和加氢催化剂；这里仅举出了其中一些个别例子。所得的结果可用来选择特定过程所要使用的催化剂。

三、催化剂的评价

除了能获得基本函数及动力学参数的基础研究以外，还对催化剂的物理机械和物理-化学性质方面进行了评价测定工作。

1. 评价装置及方法

(1) 物理及机械性质 系统地测定了：表面积 (BET 经典法)；孔分布，根据吸附-脱附等温线图^[5]测定，大孔系利用汞孔隙仪测定^[6, 7]；抗磨损率 (法国石油研究院标准法)；抗压碎率 (法国石油研究院标准法)。

(2) 物理化学性质 仅限于研究一种很重要的性质：“酸度”。

利用以下两种方法测定酸度：

1) 指示剂比色法^[8]。

2) 电位滴定法^[9]。

(3) 催化活性

以将在工业上实现的反应或者以实现某种发展所必需的条件，系统地测定了 C_5-C_9 馏分转化为 C_3-C_5 烷烃，以及重馏出油转化为合格柴油的催化剂的活性。

利用这种类型的试验能测定在试验头几个小时中催化剂的活性及“初期”选择性，以及测定活性及选择性随时间的变化。

2. 试验结果及讨论

我们的工作仅限于表明活性或选择性与酸度大小、加氢功能、催化剂性质之间的关系。

(1) 活性与酸度——催化剂的酸度与其组成及制备方法有很大关系。相当于两种不同类型担体的两个例子表明了酸度对转化率的影响。

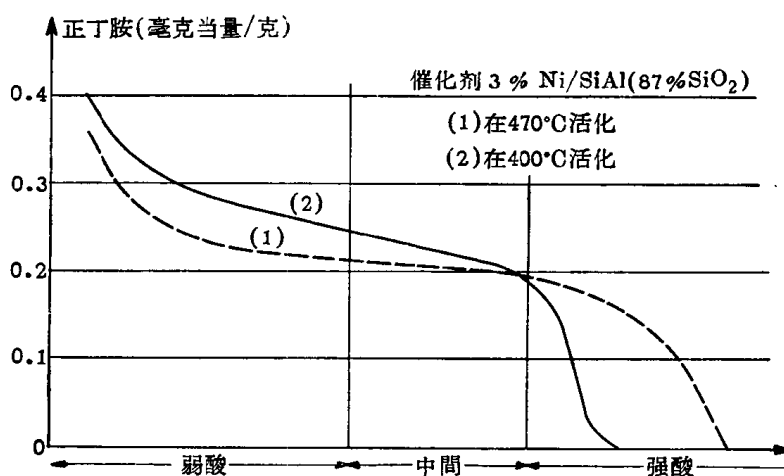


图 4 镍在氧化硅-氧化铝上催化剂的酸度

1) 用共沉淀法制备的氧化硅-氧化铝担体 ($37\%SiO_2$) 浸以 $3\%Ni$ 。这种催化剂在 400° 至 $470^\circ C$ 之间的不同温度下活化。图 4 表明当活化温度由 $400^\circ C$ 上升到 $470^\circ C$ 的过