

## 研究与开发

## 轻质烃在双功能 ZnNi/HZSM-5 催化剂上的芳构化

程志林<sup>1</sup>, 晁自胜<sup>1</sup>, 万惠霖<sup>1</sup>, 孙兆林<sup>2</sup>, 刘 赞<sup>3</sup>

(1. 厦门大学 化学系 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005;

2. 抚顺石油学院 化学系, 辽宁 抚顺 113001; 3. 天津公用事业设计研究所, 天津 300100)

[摘要] 考察了混合碳四烃、石油液化气和正己烷在双功能 ZnNi/HZSM-5 催化剂上的芳构化, 同时首次将微波辐射技术应用到芳构化中, 并分别研究了混合碳四烃和正己烷在两种加热方式下的芳构化催化行为。

[关键词] 芳构化; 微波辐射; ZnNi/HZSM-5 催化剂; 轻质烃

[文章编号] 1000-8144(2002)01-0001-05

[中图分类号] O 643.32

[文献标识码] A

优化利用液化石油气(LPG)、裂解汽油、石油天然气、油田伴生气、炼厂气和烷基化合成汽油的尾气等丰富轻质烃资源已成为当今重要的研究课题和人们关注的热点问题<sup>[1-5]</sup>。

目前, 世界上石油裂解气中 C<sub>4</sub> 馏分及少量 C<sub>5</sub> 馏分, 由于其沸点较低、常压下的饱和蒸汽压大而更易汽化, 不宜于运输和使用, 因此大都作为燃料烧掉。随着石油资源的不断减少, 近年来低附加值轻质烃转化为高附加值的轻烃芳构化的研究已倍受人们的关注。

微波辐射(MWI)是一种超高频的电磁波, 可以通过耦合作用使流态介质中的极性分子和/或极性键产生每秒数十亿次的高速旋转、摆动及振动, 或通过与固体介质弱键表面及点缺陷与微波发生共振耦合, 从而向加热介质传递能量并使其得到加热。这

种加热方式的机理与传统的加热方式下的机理明显不同, 称为“内加热”。微波加热方式具有远高于常规加热方式的效率, 已被应用于分析化学、催化化学、有机化学及材料科学等<sup>[6-14]</sup>领域。

本工作分别以混合碳四烃、石油液化气(LPG)和正己烷为原料, 研究了常规加热方式和微波加热方式下其在 ZnNi/HZSM-5 催化剂上的芳构化性能, 同时通过对比, 初步探讨了混合碳四烃和正己烷在微波场中芳构化的催化行为。

## 1 实验部份

### 1.1 原料及组成

石油液化气和混合碳四烃: 抚顺石油二厂气体分离装置提供, 两种原料都经过脱硫预处理; 正己烷: 分析纯。原料组成见表 1。

表 1 原料的质量组成, %

项目	C <sub>2</sub> <sup>0</sup>	C <sub>3</sub> <sup>0</sup>	C <sub>3</sub> <sup>=</sup>	i-C <sub>4</sub> <sup>0</sup>	n-C <sub>4</sub> <sup>0</sup>	C <sub>4-1</sub> <sup>=</sup>	C <sub>4-2</sub> <sup>=</sup>	异丁烯	C <sub>5</sub> <sup>+</sup>
LPG	0.736	9.253	37.862	21.903	4.699	9.652	12.288	3.707	0.000
混合碳四	0.000	0.000	0.000	0.000	5.057	41.76	3.992	47.992	1.199

### 1.2 催化剂的制备

以南开大学研制的无胺无醇 ZSM-5(*n*(Si)/*n*(Al)=25)分子筛为原粉, 于 100~105℃下用 1 mol/L NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 水溶液进行离子交换 3 h 左右。离心除去母液后, 用蒸馏水洗涤 3 次, 于 115℃下干燥并在 550℃下焙烧, 制成 HZSM-5 催化剂。将所得 HZSM-5 催化剂先用 Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 水溶液浸渍, 再用 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 水溶液浸渍制成 ZnNi/HZSM-5 催化剂。Zn 和 Ni 在催化剂中的质量分数经 ICP-AES (电感耦合等离子体原子发射光谱) 分析分别为

3.0% 和 1.0%。

### 1.3 反应装置

反应在自行设计的装置(见图 1)上进行。该装置设有微波加热(北京石化研究院设计)和常规加热两种固定床流动型反应器(自制), 它们能同时或单

[收稿日期] 2001-05-21; [修改稿日期] 2001-08-15。

[作者简介] 程志林(1974-), 男, 湖北省黄梅县人, 博士, 电话 0592-2182440, 电邮 zcheng@yanan.xmu.edu.cn。

[基金项目] 国家自然科学基金资助项目(29676008)。

独工作。微波辐射功率(最大 1.5 kW)由控制系统根据设定温度来控制 and 调节微波功率大小。催化剂用量 10 g, 原料在进入反应器前进行净化处理。除特别指明外, 反应物的空速  $1 \text{ h}^{-1}$ 。反应产物经气/液分离后用气相色谱进行分析, 载气为氮气, 氢火焰离子检测器。其中, 气相产物的分析采用 30 m 涂有 KCl 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  PLOT 毛细管柱在 GC-3400 型色谱仪(北京分析仪器厂产)上进行, 进样量 2  $\mu\text{l}$ ; 液相产物采用 30 m PEG-20M 弹性石英毛细管柱在 GC-6000 型色谱仪(美国 Varian 产品)上进行, 进样量 0.2  $\mu\text{l}$ 。

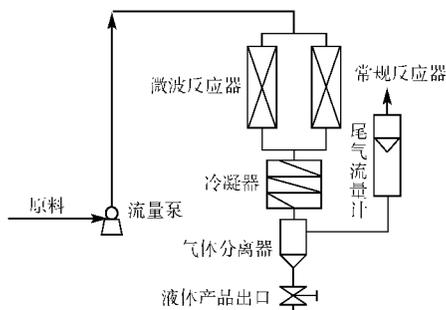


图 1 反应装置流程图

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂表征

改性前 HZSM-5 催化剂和改性后 ZnNi/HZSM-5 催化剂的 XRD (日本理学 Rigaku

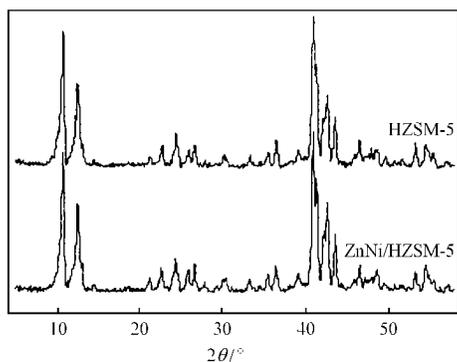


图 2 HZSM-5 催化剂和 ZnNi/HZSM-5 催化剂的 XRD 谱图

表 3 LPG 在 HZSM-5 和 ZnNi/HZSM-5 催化剂上的芳构化结果

催化剂	气相产品质量组成/ %						液相产品质量组成/ %					液体芳烃收率/ %	芳烃收率/ %	
	$\text{C}_1 + \text{C}_2$	$\text{C}_3^0$	$\text{C}_3^1$	$\text{C}_4^0$	$\text{C}_4^1$	$\text{C}_5$	苯	甲苯	乙苯	对二甲苯	间、邻二甲苯			$\text{C}_5^1$ 芳烃
HZSM-5	20.28	28.33	2.40	8.27	4.66	0.50	7.58	16.94	1.11	2.29	5.81	1.83	36.06	35.56
ZnNi/HZSM-5	34.35	11.81	1.76	2.25	1.05	0.15	8.04	22.39	1.31	4.76	10.22	1.91	48.78	48.63

注: 常压, 温度  $540 \text{ }^\circ\text{C}$ , WHSV =  $1.0 \text{ h}^{-1}$ , 反应时间 6 h。

Rotaflex D/MAX-C 型 X 射线衍射仪) 谱图见图 2。

由图 2 可见, 双金属改性后未见新相(如 ZnO 和 NiO 等相)出现, 表明两种活性组分都已进入分子筛孔道, 表面金属负载较少, 浸渍效果较好。改性催化剂的 ICP-AES 分析结果见表 2。

表 2 反应前后催化剂中金属的质量分数, %

金属组分	新鲜催化剂	失活催化剂	流失量
Ni	1.00	0.90	0.1
Zn	3.50	3.49	0.01

### 2.2 LPG 的芳构化产品分布

从表 3 看出, HZSM-5 催化剂对 LPG 有较好的芳构化活性, 用金属 Zn、Ni 改性后, 芳烃收率增加 12% 左右, 芳烃的选择性高达 98%。改性催化剂对  $\text{C}_4$  含量下降的影响比丙烷显著, 而且  $\text{C}_3$  烯烃下降幅度也比丙烷高, 表明  $\text{C}_4$  烃比  $\text{C}_3$  烃、烯烃比烷烃更易芳构化。反应的初期产物组成中( $\text{C}_1 + \text{C}_2$ ) 烃有明显的增加, 表明 Zn 和 Ni 除了具有脱氢作用外还具有较强的 C-C 键断裂的能力, Zn 和 Ni 的引入大大提高低碳烃脱氢环化的芳构化能力。主要原因是 Zn 和 Ni 的引入, 调整了 L 酸量和 B 酸量的比例,  $\text{Zn}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  作为 L 酸中心, 并具有较强的脱氢功能, 使轻烃脱氢和中间产物环烷烃脱氢功能加强。另外, 从表 3 还可看出, Zn 和 Ni 共同改性的 B 酸-Zn (L 酸) 双功能较单中心 B 酸 HZSM-5 催化剂具有较强的脱氢、环化功能。

HZSM-5 催化剂的酸性强, 丙烷和丁烷易活化而生成  $\text{C}_2^-$ 、 $\text{C}_3^-$ , 但由于在强酸性作用下既易生成齐聚物又易发生裂解, 因此轻烃在 HZSM-5 催化剂上芳构化的活性不够理想, 当金属 Zn、Ni 改性后, 明显增强了脱氢功能, 并促进烯烃转化为芳烃。

### 2.3 混合碳四烃的芳构化

#### 2.3.1 活化气对芳构化活性的影响

ZnNi/HZSM-5 催化剂活化和再生条件对低碳烃芳构化性能有较大影响。表 4 中比较了经不同活化气处理后的改性催化剂上混合  $\text{C}_4$  烃芳构化反

应性能。由表 4 可看出, 活化为  $N_2$ 、He 或空气时, 反应性能差别不大, 而活化为  $H_2$  时, 反应性能最佳。结果表明, 在反应前对催化剂进行活化处理的主要作用在于驱除分子筛孔道内可能吸附的水

分, 以获得 B 酸和 L 酸中心之间的最佳协调匹配。由于芳构化产物中伴有大量的  $H_2$  产生, 因此在反应过程中催化剂中的活性金属组分应处于还原态, 对活化为  $H_2$  时反应性能最佳提供了佐证。

表 4 不同活化气预处理下改性催化剂芳构化产物质量收率的分布

活化气	液相收率 / %							液体收率 / %	芳烃收率 / %	BTX 收率 / %
	苯	甲苯	乙苯	间二甲苯	对二甲苯	邻二甲苯	C <sub>8</sub> 芳烃			
$N_2$	9.76	18.83	0.43	3.49	8.53	4.46	8.22	54.72	53.72	45.07
$H_2$	11.87	19.03	0.55	4.97	9.54	4.31	7.51	58.20	57.78	49.72
He	9.54	16.36	1.04	5.00	8.41	4.79	8.33	54.50	53.47	44.10
空气	9.77	18.13	0.89	4.81	7.99	4.13	7.18	53.43	52.90	44.83

注: 反应温度 500 °C, WHSV = 1.0 h<sup>-1</sup>, 反应为 12 h 平均结果。BTX 为苯、甲苯、二甲苯的混合物。

### 2.3.2 高径比对芳构化性能的影响

反应器高径比的变化对改性催化剂上低碳烃芳构化反应性能有一定的影响。如表 5 所示, 随高径比增加, 混合 C<sub>4</sub> 烃芳构化反应的产物液体收率、总芳烃收率及 BTX 收率均减小。而液相产物各组分

中, 随高径比增加, 苯和甲苯的含量减少, C<sub>8</sub> 以上芳烃含量则增加。其原因可能是随反应器高径比的增加, 苯和甲苯的二次反应和/或中间产物聚积生成更大芳烃的几率增加, 因此也增加了催化剂结焦失活的趋势。

表 5 不同高径比下改性催化剂芳构化产物质量收率的分布

高径比	液相收率 / %							液体收率 / %	总芳烃收率 / %	BTX 收率 / %
	苯	甲苯	乙苯	间二甲苯	对二甲苯	邻二甲苯	C <sub>8</sub> 芳烃			
5.0	13.81	20.24	0.77	2.25	6.15	2.79	7.93	54.49	53.94	45.24
6.5	8.24	20.31	0.91	2.98	6.53	2.87	8.56	52.22	50.67	40.93
7.5	5.90	18.71	1.09	3.50	7.83	3.38	8.97	50.51	49.38	39.32

注: 反应温度 500 °C, WHSV = 1.0 h<sup>-1</sup>, 反应为 12 h 平均结果。

### 2.3.3 催化剂重复性和稳定性考察

由表 6 可见, 催化剂经反复反应再生 42 h 和 90 h 后, 催化剂的活性未发生变化, 具有较高的稳定

性。对于新鲜催化剂, 由于具有较强的吸水性, 催化剂暴露在空气中很容易达到饱和吸水量, 影响催化剂 B 酸和 L 酸的最佳协调比例关系, 致使催化剂活

表 6 催化剂重复性的考察

项目	液相质量收率 / %							液体收率 / %	芳烃收率 / %	BTX 收率 / %
	苯	甲苯	乙苯	间二甲苯	对二甲苯	邻二甲苯	C <sub>8</sub> 芳烃			
新鲜催化剂	3.41	12.15	1.13	3.12	5.69	2.26	7.46	38.74	35.22	26.63
重复反应 1	10.81	18.24	0.77	4.25	8.15	3.79	7.93	54.49	53.94	45.24
重复反应 2	8.77	22.13	0.89	3.81	6.99	3.13	7.18	53.43	53.08	44.83

注: 反应温度 500 °C, WHSV = 1.0 h<sup>-1</sup>, 重复反应 1 为新鲜催化剂运转 42 h 后再生重复反应; 重复反应 2 为新鲜催化剂运转 90 h 后再生重复反应, 反应均为 12 h 平均结果。

性达不到最高水平。

图 3 给出了催化剂稳定性随时间的关系曲线。

从图 3 可见, 原料反应 250 h 后, 催化剂反应活性只下降了一半, 前 100 h 催化剂活性逐渐增加, 随后下

降,具有一定的稳定性。

### 2.4 混合碳四烃微波芳构化

从表 7 可见,微波辐射较常规加热芳烃收率提高约 17.08%,这充分反映了微波催化反应具有加快反应速率和提高选择性的优点;从液相产物分布来看,目标产物 BTX 都得到显著提高,而非目标产物得到有效抑制。在微波辐射下,反应温度较低时就能使反应分子活化,芳烃收率和选择性远高于传统加热。同时,由于微波既作用于催化剂,又作用于反应物,所以能降低反应物的反应活化能,降低芳构

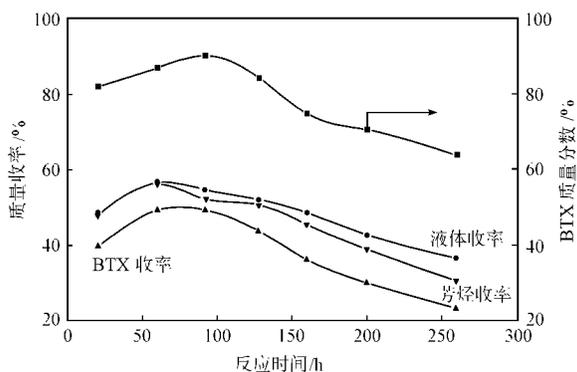


图 3 催化剂稳定性与反应时间的关系

化的反应温度。

### 2.5 正己烷微波芳构化

在微波辐射和常规加热条件下,以正己烷为原料,在改性催化剂上进行反应,反应产物均有苯、甲苯和二甲苯等主要产物。由图 4 可见,若达到相同的芳烃收率(22%),微波加热体系的温度远低于常规条件下的温度(520℃)。在微波加热条件下,温度对正己烷芳构化影响较常规加热明显,在温度小于 400℃时,催化剂的反应活性不如常规加热效果好,这也表明反应的第一步首先是物料分子的活化。但温度大于 400℃时,微波加热条件下正己烷反应活性明显高于常规加热,这可用催化剂在微波辐射下出现“微波热点”效应来解释。在微波场下,固体表面出现的“微波热点”是固体的弱键表面及点缺陷与微波发生共振耦合传能的结果。催化剂在微波辐射下出现的“微波热点”是活性中心,这是微波诱导催化反应的独特现象。由图 4 可见,低温段微波加热,催化活性同常规接近,这表明无论微波加热还是常规加热,反应物分子的活化是反应的关键步骤。对于两种活化方式,虽然芳烃收率均随催化剂的温度升高而增加,但 BTX 的选择性存在着显著的差

表 7 微波和传统加热方式下芳构化性能的对比

工艺	反应温度/℃	芳烃收率/%	液相产物质量组成分布/%							
			苯	甲苯	乙苯	间二甲苯	对二甲苯	邻二甲苯	C <sub>9</sub> <sup>+</sup>	C <sub>6</sub> <sup>-</sup>
微波加热	400	29.51	16.77	34.32	2.49	8.02	18.86	6.89	6.42	6.15
传统加热	400	12.43	8.45	16.83	3.24	7.59	12.69	5.80	17.74	27.26

异。温度的变化对常规加热 BTX 的选择性影响较小,但对微波辐射加热的 BTX 的选择性影响较大,对于微波加热,温度高并不利于 BTX 选择性的提高,反而因“热点”温度过高二次反应加剧致使非目标产物增多。这可能是由于在反应中产生的活性中间体正碳离子及自由基在微波场中形成带电离子迁移和催化剂活性中心的剧烈转动,降低反应活化能,显著地增加了碰撞几率,反应活化分子数明显增加,从而加快了反应速率。

在微波辐射加热和常规加热条件下,以正己烷为原料,在改性催化剂上进行反应。由表 8 可见,反应温度太高,催化剂容易结焦,活性逐渐降低;反应温度太低达不到芳构化温度,反应物分子不能在催化剂上被激活,造成芳烃收率不高。由此可见,微波场下芳构化反应同常规反应均具有共同的特点,即

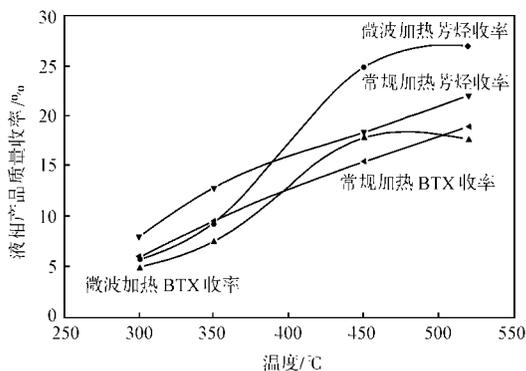


图 4 两种加热方式下液相产品收率随温度的变化

存在最佳反应温度。

由于微波是一种独特的热源,能对不同的介质产生热效应,即不同介质组成的混合物在相同微波条件下,各介质表现的温度效应不同。在微波辐射

表 8 反应温度对反应性能的影响

温度/ ℃	气相产物质量组成分布/%							液相产物质量组成分布/%					
	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> <sup>0</sup>	C <sub>3</sub> <sup>=</sup>	C <sub>4</sub> <sup>0</sup>	C <sub>4</sub> <sup>=</sup>	C <sub>5</sub> <sup>=</sup>	C <sub>6</sub> <sup>=</sup>	苯	甲苯	乙苯	二甲苯	C <sub>9</sub> <sup>+</sup> 芳烃
400	9.86	13.11	47.90	1.70	20.58	1.01	5.39	48.39	7.03	17.41	2.02	19.76	5.39
450	10.26	19.65	43.44	1.44	23.60	0.18	1.48	2.46	11.06	25.85	5.64	35.41	19.58
550	6.65	16.56	32.12	1.90	36.11	1.27	5.39	8.56	14.79	23.29	7.49	26.67	19.30

过程中, 活性相 ZnO、Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的微波耦合热效应强于 ZSM-5 催化剂载体而成为“过热分子点”。从微观角度来看, 这些过热分子的实际温度可能已超过表观温度, 因而温度高时催化剂容易结焦、芳烃选择性降低。

### 3 结论

ZnNi/HZSM-5 催化剂具有适应性强、活性高、寿命长、较强的稳定性和重复性的特点, 而且改性的两种金属价廉易得, 具有一定工业化前景。同时, 首次将微波辐射技术应用到催化芳构化中, 初步研究了芳构化催化行为, 为其在多相催化领域的应用奠定了基础。

#### 参 考 文 献

- [1] Gnep N S, Doyemet J Y. [J]. *Appl Catal*, 1987, **35**: 93~ 108.
- [2] Giannetto V, Monque R, Galiasso B. [J]. *Catal Rev - Sci Eng*, 1994, **36**(2): 271~ 304.
- [3] Wei L, Xu Y D. [J]. *J Catal*, 1999, **185**: 292~ 386.
- [4] Choudhary V R, Kinoge A K, Sivadinarayana C, et al. [J]. *J Catal*, 1996, **158**: 23~ 33.
- [5] 张一平, 丁云杰, 郑小明, 等. [J]. *催化学报*, 1996, **17**(3): 232~ 236.
- [6] 鲁丹, 李海涛. [J]. *光谱学与光谱分析*, 1999, **19**(3): 394~ 396.
- [7] Gupta R, Paul S, Gupta AK, et al. [J]. *Indian J of Chem Section B - Org Chem Including Medial Chem*, 1997, **36**(3): 281~ 283.
- [8] Tselinskii I V, Astrategy A A, Brykov A S. [J]. *Zhurnal Obshchei Khimii*, 1996, **66**(10): 1699~ 1704.
- [9] Beneteau V, Besson T, Rees C W. [J]. *Synth Commun*, 1997, **27**(13): 2275~ 2280.
- [10] 马波, 孙万付, 陈平. [J]. *石油化工*, 1998, **27**(9): 645~ 648.
- [11] 赵杉林, 张扬建, 孙桂大. [J]. *石油学报(石油加工)*, 1999, **15**(3): 89~ 91.
- [12] 毕先钧, 段爱红, 王真, 等. [J]. *催化学报*, 1998, **19**(4): 360~ 362.
- [13] 田一光, 李广钧, 孙剑飞, 等. [J]. *化学研究与应用*, 1997, **9**(4): 360~ 365.
- [14] 毕先钧, 李家福, 陈明. [J]. *云南师范大学学报(自然科学版)*, 1999, **19**(6): 60~ 63.

## Aromatization of Light Hydrocarbons over ZnNi/HZSM-5 Catalyst

CHENG Zhi-lin<sup>1</sup>, CHAO Zi-sheng<sup>1</sup>, WANG Hui-lin<sup>1</sup>, SUN Zhao-lin<sup>2</sup>, LIU Zan<sup>3</sup>

(1. Department of Chemistry, State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surface of Xiamen University, Xiamen Fujian 361005, China;

2. Department of Applied Chemistry of Fushun Petroleum Institute, Fushun Liaoning 113001, China;

3. Institute of Public Utility, Tianjin 300100, China)

**[Abstract]** Aromatization of mixed C<sub>4</sub> hydrocarbon, LPG and hexane with ZnNi/HZSM-5 catalyst were investigated in the paper. Meanwhile, microwave irradiation technique was firstly applied to aromatization reaction to study the catalytic behavior for mixed C<sub>4</sub> hydrocarbons and hexane under two different heating conditions.

**[Keywords]** aromatization; microwave irradiation; ZnNi/HZSM-5 catalyst; light hydrocarbons

(编辑 赵红雁)