

文章编号: 0253-2409(2012)12-1422-07

十氢萘在分子筛催化剂上的开环反应研究

唐津莲, 许友好, 汪燮卿, 程从礼

(中国石化 石油化工科学研究院, 北京 100083)

摘要: 在小型固定流化床(FFB)装置中研究了Y分子筛与ZSM-5分子筛催化剂上的十氢萘裂化开环反应性能, 考察了温度和剂油比对Y分子筛开环反应催化性能的影响。结果表明, 十氢萘在分子筛催化剂上通过环烷环开环反应生成丙烷、丙烯、丁烷、丁烯、甲基戊烷和环戊烷、环己烷等非芳烃以及苯、C₁₋₄烷基取代苯等单环芳烃, 并通过脱氢缩合反应生成四氢萘、萘、甲基萘和菲、苝等多环芳烃甚至焦炭等。由于扩散和吸附性能的影响, ZSM-5分子筛催化剂的裂化开环反应选择性比Y分子筛催化剂的高, 因此, 十氢萘环烷环开环与脱氢缩合反应的相对比例(NRO/DHC)在ZSM-5分子筛催化剂上较高。在Y分子筛催化剂上, 温度为450~550℃, 剂油比为3~9, 反应温度升高或者剂油比增加, 双分子氢转移以及脱氢缩合反应增强, 从而导致环烷环开环产物选择性降低。

关键词: 多环环烷烃; 分子筛催化剂; 催化裂化; 十氢萘; 环烷环开环

中图分类号: TQ031.9 **文献标识码:** A

Opening of naphthenic ring in decalin cracking over zeolite catalysts

TANG Jin-lian, XU You-hao, WANG Xie-qing, CHENG Cong-li

(Research Institute of Petroleum Processing, SINOPEC, Beijing 100083, China)

Abstract: Decalin cracking over Y and ZSM-5 zeolites were conducted in a small fixed fluidised bed (FFB) reactor; the effect of temperature and catalyst/oil ratio on the opening of naphthenic ring in decalin cracking over Y zeolite was investigated. The results showed that the products of decalin cracking over zeolite catalysts by naphthenic ring opening involve non-aromatics (propane, propylene, butane, butylenes, methylpentane, cyclopentane, cyclohexane, etc.) and monocyclic aromatics (benzene, and C₁₋₄ alkyl benzene); polycyclic aromatics (tetrahydronaphthalene, naphthalene, alkyl naphthalene, phenanthrenes, pyrenes, etc.) and even coke may also be formed through dehydrogenation condensation reactions. The selectivity for naphthenic ring opening over ZSM-5 catalyst is higher than that over Y catalyst, due to difference in the diffusion and adsorption of naphthenic hydrocarbon on two catalysts. The relative ratio of naphthenic ring opening to dehydrogenation condensation reactions (NRO/DHC) is higher over ZSM-5 catalyst than that over Y catalyst. Under the conditions of 450~550℃, weight hourly space velocity of 10 h⁻¹, and catalyst/oil mass ratio of 3~9, with the increase of the reaction temperature or the catalyst/oil ratio, the bimolecular hydrogen transfer and dehydrogenation condensation are enhanced and as a result, the selectivity to the products from naphthenic ring opening is decreased.

Key words: polycyclic naphthene; zeolite catalysts; catalytic cracking; decalin; naphthenic ring opening

随着原油重质化的加剧, 催化裂化装置进料中常压渣油(AR)、减压渣油(VR)的脱沥青油或VR掺入比例不断提高, FCC重质油中稠环芳烃含量有越来越高的趋势。多环芳烃在催化裂化过程中主要发生脱烷基反应和氢化芳烃的环烷环开环反应以及脱氢缩合生焦反应^[1], 而重质油氢化芳烃的分子尺寸太大, 不容易进入分子筛的孔结构, 因此, 环烷环的裂化将在基质或分子筛的外表面发生。对于大分子环烷烃模型化合物如氢化菲的催化裂化研究并不多。Corma等认为^[2], 三个或更多稠环结构芳烃的化学性质与两个稠环结构萘有一定的相似性, 因此,

考察十氢萘的裂化反应途径及催化剂影响对多环环烷烃的裂化有一定借鉴意义。

Mustafa等^[3]研究了十氢萘在450~550℃工业FCC操作条件下的裂化, 认为Beta沸石比Y沸石催化剂有更好的开环能力, 其丙烯生成量最大, 而ZSM-5沸石催化剂上生成了大量的乙烯; 在USY分子筛催化剂上, 十氢萘在低反应温度、质量转化率为8%~19%容易发生氢转移反应, 而在高反应温度、转化率为14%~27%更容易发生开环和裂化反应; 在ZSM-5催化剂上, 十氢萘裂化产物收率随着转化率增加而递增, 在转化率为15%左右达到最大值,

收稿日期: 2011-12-16; 修回日期: 2012-03-09。

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973计划, 2006CB202501)。

联系作者: 唐津莲, Tel: 010-82368427; E-mail: tangjinlian.ripp@sinopec.com

其后增加幅度不大。因此,轻质氢化芳烃裂化的汽油和轻循环油收率随转化率变化存在最大值。

为了研究环烷烃的高效催化转化,在前期研究的基础上^[4]采用十氢萘为模型化合物,在 FFB 装置上,分别考察十氢萘在含有不同孔结构的 Y 和 ZSM-5 分子筛催化剂上的裂化反应,并考察了 Y 分子筛催化剂上温度、剂油比的影响。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

采用美国惠普公司 HP5880A 型炼厂气分析仪,通过多维气相色谱全分析法测定裂化气与烟气组成;采用质谱 Agilent HP 6890/HP 5973 和色谱柱 HP-1 MS (30 m×250 μm×0.25 μm),通过烃类碳数分

布法 (HCND) 半定量测定液体产物中的烃类;采用 Micromeritics 公司 ASAP2400 静态吸附仪,通过低温氮吸附、脱附法,测定催化剂比表面积和孔体积;采用 BIO-RAD 公司 FTS3000 型傅里叶变换红外光谱仪,通过吡啶吸附红外吸收光谱法,测定催化剂的 B 酸中心与 L 酸中心。

实验原料十氢萘为试剂纯 (>99%), 相对密度 0.89, 常压沸点 194.6 °C。

1.2 催化剂

实验分别采用含 Y 分子筛和含 ZSM-5 分子筛的两种工业催化剂,在 790 °C、100% 水蒸气下老化处理而得到微反活性比较接近的催化剂 CAT-Y、CAT-Z, 其性质见表 1。

表 1 催化剂性质

Table 1 Physico-chemical properties of catalyst

Catalyst	Main zeolite	MAT	$A_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$v_p/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	d_m/nm	Acid amount $m/(\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1})$		d_{UCS}/nm	$w(\text{Re}_2\text{O}_3)/\%$
						B	L		
CAT-Y	Y	54	81	0.151	1.151	0.79	84.09	2.434	3.9
CAT-Z	ZSM-5	56	278	0.127	0.850	0.61	148.80	-	-

MAT: microreactor test; d_m : median pore diameter; UCS: unit cell size

1.3 实验方法及其数据处理

实验采用小型固定流化床装置 (Fixed fluidised bed), 催化剂常用装填量 240g。反应-再生始终在一固定反应器内交替进行, 而反应器中催化剂一直处于流化状态。具体实验过程按程序控制分四个阶段进行, 即升温汽提、反应、再生和冷却复位。在 FFB 装置内考察了十氢萘的裂化, 根据实验内容确定实验条件, 每个实验点重复三次。

2 结果与讨论

2.1 十氢萘的裂化反应

十氢萘在催化剂 CAT-Y 上反应, 主要通过环烷环开环裂化生成丙烷、丙烯、丁烷、丁烯、2-甲基丁烷和环丙烷、二或三甲基戊烷、甲基环戊烷、二甲基环戊烷等非芳烃, 苯、 C_{1-7} 烷基取代苯等单环芳烃; 部分十氢萘通过脱氢缩合生成四氢萘和萘、甲基萘等双环芳烃以及微量菲、芘等三环以上芳烃甚至焦炭等。产物以色谱、质谱分析结果质量组成中不低于 0.02% 为准, 其摩尔组成见表 2。

十氢萘环烷环开环反应活性中心为沸石表面或/和无定形基质的 B 酸中心, 通过单分子反应机理进行环烷环开环反应生成相应的烷基环己烷与丙烯、丁烯、丙烷、丁烷等低碳烯烃、烷烃; 十氢萘环烷

环开环产物烷基环己烷或者十氢萘本身也通过质子化环丙烷 (PCP) 机制发生异构化反应, 使环压缩形成甲基环戊烷、二甲基环戊烷等, 或者发生氢转移反应生成苯、甲苯、二甲苯、三甲苯等烷基苯。另外, 吸附在催化剂活性中心上的十氢萘形成的正碳离子之间也通过双分子反应机理进行快速的氢转移反应生成四氢萘、萘, 萘进一步烷基化、环化生成烷基萘以及菲、芘等多环芳烃; 多环芳烃在酸性较强的催化剂上很容易缩合脱氢生成焦炭前身物甚至焦炭等。

通过表 2 中产物组成可以看出, 十氢萘发生环烷环的 β 断裂开环生成环己基丁烯, 或者环烷环的 γ 断裂开环生成甲基环己基丙烯; 环己基丁烯、甲基环己基丙烯继而发生环烷环的侧链断裂生成环己烷、 C_{1-3} 取代环己烷, 环烷环开环反应的总摩尔选择性为 94.9%; 环烷环开环反应后继而发生侧链断裂反应的摩尔选择性 93.6%, 其中, 生成甲基环己烷与丙烯的摩尔选择性较高; 侧链断裂产物环己烷或取代环己烷在分子筛催化剂的酸性中心上, 进一步发生快速氢转移生成苯、 C_{1-3} 烷基苯的摩尔选择性为 26.2%, 或者进一步发生环烷环开环反应生成异丁烷、异戊烷的摩尔选择性为 16.3%, 或者进一步异构化为环戊烷的摩尔选择性为 9.7%, 而乙烯、丙烯与丁烯等烯烃在分子筛催化剂的酸性中心上会进

一步发生氢转移反应生成乙烷、丙烷与丁烷等烷烃,尤其是由分子筛催化剂催化裂化生成的丙烯正碳离子与丁烯正碳离子;十氢萘直接发生异构化反应生成甲基环戊基环己烷、环戊基环己烷的摩尔选择性为12.0%。另外,十氢萘氢转移生成四氢萘的选择

性为5.1%;四氢萘进一步烷基化或者在B酸度较强的催化剂表面上发生强吸附而脱氢缩合生成萘、烷基萘和菲、芘等多环芳烃以及焦炭的选择性为3.2%。

表2 十氢萘裂化反应产物的组成

Table 2 Molar composition of products from catalytic cracking of decalin on CAT-Y ($w_{\text{mol}}/\%$)

Hydrogen	Methane	Ethane	Ethylene	Propane	Propylene
1.41	0.61	0.35	1.37	11.71	2.18
<i>i</i> -butane	<i>n</i> -butane	1-butene	<i>i</i> -butene	2-butene	Cyclopentane
10.74	4.37	0.15	0.07	0.39	0.86
2-methylbutane	Methyl-pentane	Methyl-cyclopentane	Benzene	Cyclohexane	Dimethyl-cyclopentane
5.03	4.62	8.65	1.96	0.87	2.86
Methylcyclohexane	Ethylcyclohexane	Trimethylcyclohexane	Toluene	Dimethyl benzene	Methylcyclohexanyl isopropylene
1.71	0.54	0.17	6.00	9.73	1.36
Trimethylbenzene	Cyclopentanyl benzene	Cyclopentanyl cyclohexane	Phenyl butene	Butyl benzene	Tetralin
4.81	3.03	0.47	1.56	0.70	1.50
Dimethyl styrene	Naphthalene	Dimethylcyclopentanyl-cyclohexane	Dimethylcyclopentanylbzene	Methyltetralin	2-methylnaphthalene
3.33	2.68	0.31	0.37	0.34	0.56
2-methylnaphthalene	Dimethylnaphthalene	Propylnaphthalene	Phenanthrene (anthracene)	Pyrene	Coke ¹⁾
1.17	1.00	0.14	0.06	0.07	0.17

$t = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$; $m(\text{catalysts})/m(\text{feedstock}) = 6$; $\text{WHSV} = 10\text{ h}^{-1}$; $t^2 = 1\text{ min}$

1) molecular weight of coke sets to 800 kg/kmol ^[5]; 2) t : injection time

十氢萘反应途径及其环烷环开环选择性和脱氢

缩合反应选择性见图1。

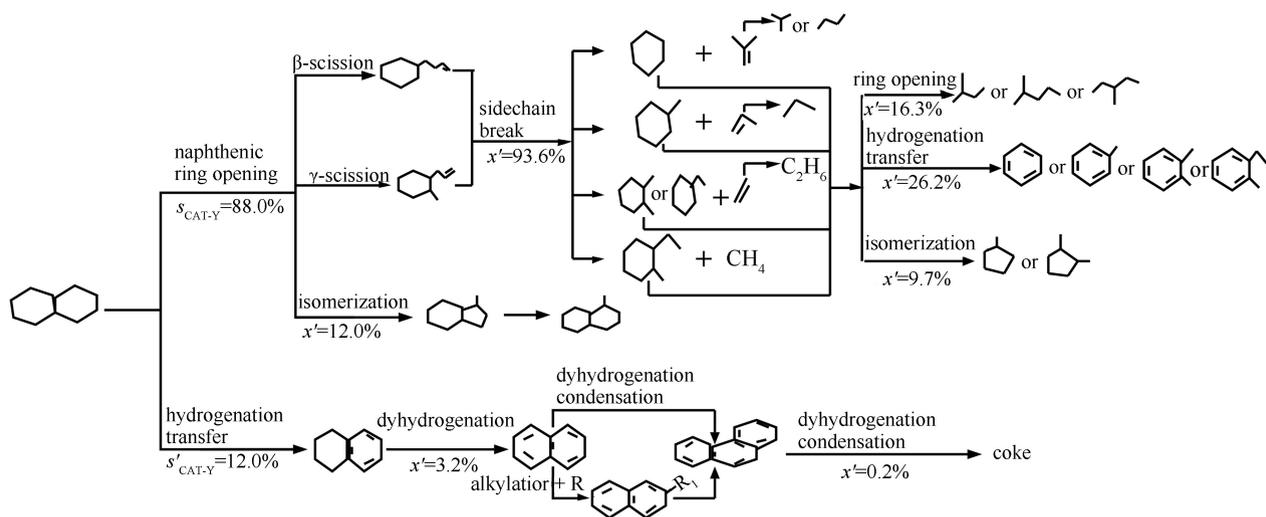


图1 十氢萘裂化反应途径示意图

Figure 1 Reaction pathway from catalytic cracking of decalin

R_1 is alkyl group, x' is molar selectivity

由图1可知,十氢萘在Y分子筛催化剂上裂化主要发生环烷环开环反应以及脱氢缩合反应,而发生环烷环开环的选择性明显高于脱氢缩合反应。脱氢缩合反应是环烷烃裂化过程中竭力抑制的反应,

而希望更多地发生环烷环开环反应,且环烷环开环反应与脱氢缩合反应的相对比例越大越好。据此,定义参数环烷环开环与脱氢缩合反应的相对比例(NRO/DHC)为多环环烷烃通过侧链断裂和环烷环

开环反应裂化为小分子产物的质量选择性(s)与通过氢转移、芳构化以及脱氢缩合生成大分子产物的质量选择性(s')之比值。该参数越大,表示多环环烷烃开环的几率越大,反之,表示多环环烷烃发生脱氢缩合反应的几率越大,表达式为:

$$\frac{s}{s'} = \frac{\text{NRO}}{\text{DHC}}$$

对于十氢萘裂化,表达式中 s 为 H_2 、 C_{1-9} 烷烃、环烷烃、烯烃等非芳烃与苯、烷基苯、环烷基苯等单环芳烃产物的总选择性; s' 为四氢萘、萘、烷基萘等双环芳烃以及菲、烷基菲及芘、烷基芘等三环以上芳烃等多环芳烃和焦炭的总选择性。

2.2 分子筛类型的影响

十氢萘在催化剂 CAT-Y 与 CAT-Z 上裂化,其裂化产物分布见图 2。其转化程度、非芳烃、单环芳烃、多环芳烃和焦炭的选择性以及 NRO/DHC 值见表 3。

由图 2 可知,十氢萘在两种分子筛催化剂上反应,生成物基本相同,其裂化开环产物 C_{1-9} naphthenes、 C_{3+} -benzene 除了包括表 2 中的低碳烷烃、烯烃、环烷烃、还包括了二次反应产物苯、烷基取代苯等,tetralin、naphthalene、phenanthrene 主要是脱氢缩合产物四氢萘、萘、菲、芘及其烷基取代物等;对于十氢萘裂化开环产物, C_{3-8} 以及 C_3 以上取代苯(C_{3+} -benzene, 不含四氢萘类环烷芳烃)在催化剂 CAT-Y 上比催化剂 CAT-Z 上高,而 C_2 与 C_9 以上环烷烃(C_9 naphthenes)收率在催化剂 CAT-Z 上比催化剂 CAT-Y 上略高;对于十氢萘裂化脱氢缩合产物,萘、菲等多环芳烃收率在催化剂 CAT-Y 上比催化剂 CAT-Z 上高,但是四氢萘与焦炭收率在催

化剂 CAT-Z 上比催化剂 CAT-Y 上略高。

由表 3 可见,十氢萘在 Y 分子筛催化剂上转化率较高,为 87.66% 以上,比 ZSM-5 分子筛催化剂上高出 15.64%;且在两种分子筛催化剂上均主要发生环烷开环生成丙烯、丁烯、环烷烃等非芳烃以及苯、甲苯、二甲苯、三甲苯等单环芳烃,且在孔径为 0.74 nm 十二元环孔道的 Y 分子筛催化剂上非芳烃选择性较高而多环芳烃的选择性也较高,在有着孔径为 0.53×0.56 nm 直筒形和孔径为 0.51×0.55 nm 正旋形两种交叉孔道系统的 ZSM-5 分子筛催化剂 CAT-Z 上,单环芳烃的选择性较高而焦炭的选择性也略高,从而导致十氢萘在催化剂 CAT-Z 上环烷开环反应与脱氢缩合反应产物选择性的相对比例 NRO/DHC 较高。

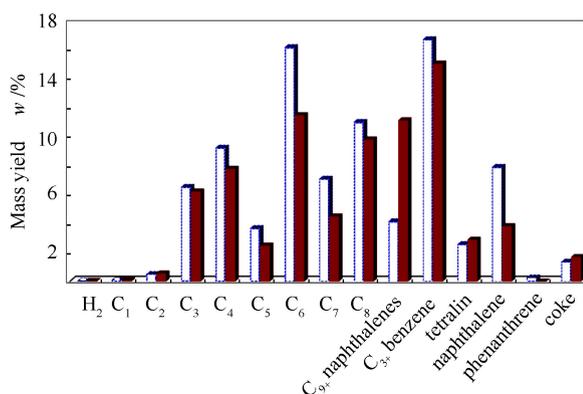


图 2 十氢萘在催化剂 CAT-Y 与 CAT-Z 上裂化产物收率
Figure 2 Yield of products on CAT-Y and CAT-Z from catalytic cracking of decalin
 $t = 500\text{ }^\circ\text{C}$; $m(\text{catalysts})/m(\text{feedstock}) = 6$;
WHSV = 10 h^{-1} ; $t = 1\text{ min}$
□: CAT-Y; ■: CAT-Z

表 3 十氢萘在催化剂 CAT-Y、CAT-Z 上裂化产物选择性

Table 3 Product selection from catalytic cracking of decalin on CAT-Y and CAT-Z

Catalyst	$x/\%$	Selectivity /%				NRO/DHC
		non-aromatics	monocyclic aromatics	polycyclic aromatics	coke	
CAT-Y	87.66	42.28	45.68	10.50	1.55	7.31
CAT-Z	72.02	38.46	53.86	5.32	2.36	12.02

$t = 500\text{ }^\circ\text{C}$; $m(\text{catalysts})/m(\text{feedstock}) = 6$; WHSV = 10 h^{-1} ; $t = 1\text{ min}$

non-aromatic hydrocarbon: propane, propylene, isobutane, cyclo-propane; monocyclic aromatics: benzene and C_{1-4} alkyl benzene; polycyclic aromatics: tetrahydronaphthalene, naphthalene and methyl naphthalene, phenanthrenes, pyrenes and so on

由于 Y 沸石孔径较大,十氢萘尤其是临界直径为 0.68 nm 的顺式十氢萘有可能进入 Y 分子筛孔径为 0.74 nm 的十二元环孔道,当然更容易进入直径为 1.8 nm 的八面沸石笼。分子筛孔笼内部酸密度高,十氢萘反应活性高,B 酸量大,使得十氢萘转

化率略高,较高的酸密度也使十氢萘在催化剂 CAT-L 上的氢转移反应活性较高。由于十氢萘氢碳比高,且含有较多的叔碳原子,因此,环烷烃裂化反应速率快,不易结焦,在两种孔道催化剂上的结焦量较低。

由于 ZSM-5 分子筛的孔径较小,十氢萘尤其是临界直径为 0.92 nm 的反式十氢萘很难进入 ZSM-5 沸石的直筒形孔道或者正弦形孔道,只能通过热振动和转动^[6]进入两种通道交叉形成的孔径为 0.92 nm 的孔笼。因此,十氢萘一次反应主要在沸石催化剂表面发生反应,并抑制了催化剂孔内高酸密度下的氢转移反应,但是十氢萘裂化产物能够进入 ZSM-5 分子筛的直筒形孔道或者正弦形孔道和孔笼进一步裂化,生成小分子烯烃、烷烃以及单环芳烃。

总之,十氢萘分子临界直径 0.68 ~ 0.92 nm,在中值孔径分别为 0.850 和 1.151 nm 的 CAT-Z 和 CAT-Y 催化剂孔道内的扩散仍然是构型扩散。中值孔径越大,进入催化剂孔道后十氢萘的扩散速率越大,越容易接近催化剂活性中心,且在催化剂活性中心上生成的环烷环开环产物扩散离开催化剂孔道的速率也随之增大。但是,十氢萘或十氢萘侧链断裂生成的产物烷基环己烷(分子临界直径 0.74 nm)等,一旦进入酸强度较高的催化剂孔道内,微孔酸强度高,吸附力较强;B 酸越强,环烷烃吸附越强,则不利于反应物或生成物的扩散,易于脱氢生成芳烃甚至焦炭。因此,在优化分子筛催化剂对多环环烷烃扩散性能的同时,并优化催化剂对多环环烷烃的吸附性能,才能强化多环环烷烃环烷环开环,减少其脱氢生焦反应。

2.3 反应温度的影响

十氢萘在催化剂 CAT-Y 上不同温度下裂化的 NRO/DHC 随温度变化见图 3,其转化程度、非芳烃、单环芳烃、多环芳烃和焦炭的选择性,具体见表 3。

由图 3 结合表 4 可知,NRO/DHC 随温度升高而降低,也就是说十氢萘在分子筛催化剂上随着反应温度升高,环烷环开环的相对比例降低。这主要是十氢萘脱氢缩合生成两环以上多环环烷烃和焦炭的选择性随着温度升高而显著增加所致。

多环环烷烃在分子筛催化剂上的裂化反应速率由扩散速率、吸附速率和反应速率共同决定。反应物或生成物在沸石内的扩散均符合 Arrhenius 公式 $k = k_0 \exp(-E/RT)$,反应温度越高,气体反应物扩散速率越快,越易于消除扩散对反应的限制,反应速率也越快,十氢萘转化率则越高;大尺寸分子环烷烃反应物通过热振动和转动进出受限制 FCC 催化剂孔径的几率越大,而环烷环开环是吸热反应,十氢萘也就越容易在催化剂孔口发生环烷环开环生成丙烯、

环己烷等非芳烃。

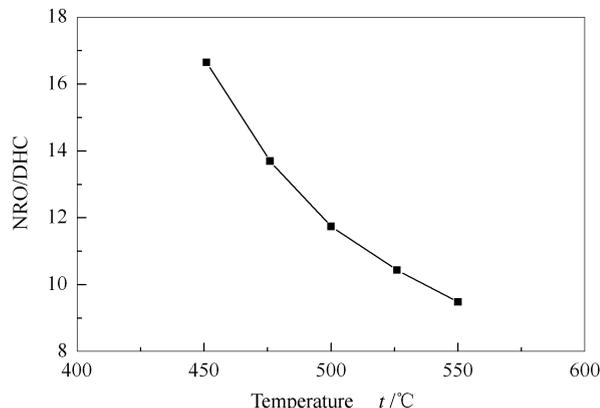


图 3 反应温度对十氢萘裂化 NRO/DHC 的影响

Figure 3 Effect of temperature on NRO/DHC from catalytic cracking of decalin

$m(\text{catalysts})/m(\text{feedstock}) = 6$; $\text{WHSV} = 10 \text{ h}^{-1}$; $t = 1 \text{ min}$

表 4 十氢萘在催化剂 CAT-Y 上不同温度下裂化产物转化率和选择性

Table 4 Conversion & product selection from cracking of decalin under different temperature on CAT-Y

$t/^\circ\text{C}$	$x/\%$	Selectivity / %			coke
		non-aromatics	monocyclic aromatics	polycyclic aromatics	
450	67.97	35.72	58.61	4.44	1.23
476	72.28	38.34	54.86	5.46	1.34
500	78.93	44.11	48.04	6.52	1.33
526	81.05	45.52	45.74	7.36	1.38
550	83.14	48.55	41.91	8.04	1.50

$m(\text{catalysts})/m(\text{feedstock}) = 6$; $\text{WHSV} = 10 \text{ h}^{-1}$; $t = 1 \text{ min}$

但是,随着反应温度提高,环烷芳烃反应物的扩散速率加快,也增加了双分子碰撞的机会从而增加了氢转移反应的几率。尤其是吸附过程遵从 L-H 机理,随着反应温度升高,油气分压增大,Y 分子筛催化剂对环烷芳烃的吸附力增强,反应速率加快,而裂化反应产物稠环芳烃由于分子尺寸大很难扩散且又受催化剂孔径限制,从催化剂表面脱附的难度加大,极易吸附在催化剂表面进一步缩合生成焦炭前驱体甚至焦炭。另外,热裂化反应速率随着反应温度升高而加大,其增加幅度甚至超过催化裂化反应速率的增加,从而导致十氢萘通过自由基机理进行热裂化生成大量乙烯、部分甲烷等并通过缩合生成稠环芳烃甚至焦炭。氢转移反应与热裂化反应的增加均导致环烷烃脱氢缩合反应产物多环芳烃与焦炭选择性随着温度升高而增大,降低了多环环烷烃环烷环开环的选择性。

因此,温度在 450 ~ 550 $^\circ\text{C}$,随着反应温度升高,

十氢萘转化程度加深,其脱氢缩合反应产物萘、菲等多环芳烃和焦炭的选择性增加,而环烷环开环产物单环芳烃选择性降低。

2.4 剂油比的影响

十氢萘在催化剂 CAT-Y 上不同剂油质量比下裂化的 NRO/DHC 见图 4,其转化程度、非芳烃、单环芳烃、多环芳烃和焦炭的选择性具体见表 5。由图 4 结合表 5 可知,NRO/DHC 随剂油质量比增加而降低,也就是说十氢萘随着 Y 分子筛催化剂剂油质量比的升高,环烷环开环的相对比例降低。这主要是随着剂油质量比增加,非芳烃、单环芳烃选择性的变化幅度不大,而脱氢缩合反应产物多环芳烃和焦炭的选择性明显增大所致。

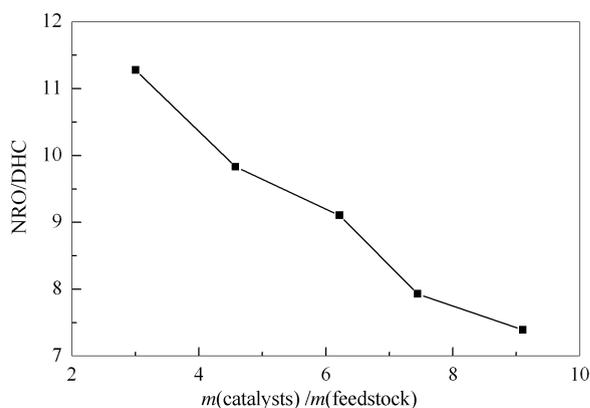


图 4 剂油比对十氢萘裂化 NRO/DHC 的影响

Figure 4 Effect of mas ratio of catalysts to oil on NRO/DHC from catalytic cracking of decalin
 $t = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\text{WHSV} = 10\text{ h}^{-1}$; $t = 1\text{ min}$

表 5 十氢萘在催化剂 CAT-Y 上不同剂油比下裂化转化率和选择性

Table 5 Conversion and product selection from cracking of decalin under different ratio of CAT-Y to feedstock

m(catalysts)/ m(feedstock)	x/ %	Selectivity / %			
		non-aro- matics	monocyclic aromatics	polycyclic aromatics	coke
3.01	69.11	42.87	48.98	7.65	0.50
4.58	75.99	44.87	45.90	7.94	1.29
6.22	79.11	45.01	44.90	8.37	1.72
7.44	79.74	43.97	44.83	9.52	1.68
9.10	81.20	43.42	44.66	10.01	1.91

$t = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\text{WHSV} = 10\text{ h}^{-1}$; $t = 1\text{ min}$

大分子环烷烃裂化反应速率除了与扩散速率有关,主要取决于原料分子在催化剂表面的吸附速率和化学反应速率,而剂油比是影响吸附速率的因素之一。当剂油比增大时,单位原料分子所拥有的催化剂增多,吸附过程的推动力加大,加快了原料分子在催化剂表面的吸附过程,从而加速了整个裂化反应速率。但是,剂油质量比增加,明显提高了单元反应过程中酸密度,使得裂解反应深度加深,同时提高了环烷烃氢转移反应的活性,双分子氢转移反应的增多导致多环芳烃和焦炭选择性增加。

总之,剂油比在 3~9,随着剂油质量比增加,十氢萘转化率略有增加,多环芳烃与焦炭选择性显著增加,从而导致环烷环开环选择性与脱氢缩合反应选择性的相对比例随着剂油比增大显著降低。因此,为提高环烷烃的环烷环开环的相对比例,剂油比不宜过高。

3 结论

十氢萘在分子筛催化剂上反应,遵循正碳离子反应历程,通过环烷环开环反应生成丙烷、丙烯、丁烷、丁烯、甲基戊烷和环戊烷、环己烷等非芳烃,苯、 C_{1-4} 烷基取代苯等单环芳烃;通过脱氢缩合生成四氢萘、萘、甲基萘和菲、芘等多环芳烃甚至焦炭等。

由于催化剂对环烷烃扩散和吸附性能的影响,其环烷环开环与催化剂的孔径和 B 酸度有关,因此,孔径和 B 酸度适宜的 ZSM-5 分子筛催化剂上环烷环开环反应选择性较高,而 Y 分子筛催化剂上转化率高、焦炭选择性更低,但是其产物多环芳烃的选择性较高。因此,十氢萘环烷环开环与脱氢缩合反应的相对比例 (NRO/DHC) 在 ZSM-5 分子筛催化剂上较高。

在 Y 分子筛催化剂上,温度在 450~550 $^{\circ}\text{C}$,随着反应温度升高,双分子氢转移以及脱氢缩合反应增强,从而导致十氢萘裂化开环与脱氢缩合反应的相对比例降低,因此,反应温度太高不利于多环环烷烃的环烷环开环反应。

在 Y 分子筛催化剂上,剂油比在 3~9,随着剂油比增加,双分子氢转移以及脱氢缩合反应增强,从而导致十氢萘裂化开环与脱氢缩合反应的相对比例降低,因此,只有采用适当的剂油比才有利于多环环烷烃的环烷环开环。

参考文献

- [1] DEWACHTERE N V, SANTAELLA F, FROMENT G F. Application of a single-event kinetic model in the simulation of an industrial riser reactor for the catalytic cracking of vacuum gas oil [J]. Chem Eng Sci, 1999, 54(15/16): 3653-3660.
- [2] CORMA A, GONZALEZ-ALFARO V, ORCHILLES AV. Decalin and tetralin as probe molecules for cracking and hydrotreating the light

- cycle oil[J]. J Catal, 2001, **200**(1): 34-44.
- [3] AL-SABAWI M, de LASA H. Modeling thermal and catalytic conversion of decalin under industrial FCC operating conditions[J]. Chem Eng Sci, 2010, **65**(2): 626-644.
- [4] 唐津莲, 许友好, 汪燮卿. 全氢菲在分子筛催化剂上环烷环开环反应的研究[J]. 燃料化学学报, 2012, **40**(6): 721-726. (TANG Jin-lian, XU You-hao, WANG Xie-qing. Naphthenic ring opening of perhydrophenanthrene over zeolite catalysts [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2012, **40**(6): 721-726.)
- [5] AL-KHATTAF S, de LASA H. Catalytic cracking of cumene in a riser simulator: A catalyst activity decay model[J]. Ind Eng Chem Res, 2001, **40**(23): 5398-5404.
- [6] BURRIESCI N, VALENTE S, OTTANÀR, CIMINO G, ZIPELLI C. Utilization of zeolites in spinach growing[J]. Zeolites, 1984, **4**(1): 5-8.

《燃料化学学报》2011年(第39卷)优秀论文及2009年(第37卷)论文特别奖

经专家评审,以下论文被评为《燃料化学学报》2011年(第39卷)优秀论文:

文章题目	作者	第一单位	(期): 起止页码
LIFAC 烟气脱硫中 应用蒸汽相变促进细颗粒物脱除的实验研究	刘锦辉, 杨林军, 熊桂龙, 陆 斌, 辛成运	东南大学	(1): 1-7
K 改性 NiAl 类 水滑石衍生复合氧化物催化分解 N ₂ O	武海鹏, 钱振英, 徐晓玲, 徐秀峰	烟台大学	(2): 115-121
化学链燃烧中 CaSO ₄ 复合载氧体的实验研究	丁 宁, 郑 瑛, 罗 聪, 吴琪珑, 傅培舫, 郑楚光	华中科技大学	(3): 161-168
Comparative characterization of Jatropha, soybean and commercial biodiesel	Sylvain-Didier B Kouame	Pennsylvania State University, University-Park, Pennsylvania, USA	(4): 258-264
原位漫反射新方法研究煤中氢键的分解动力学	李 文, 白宗庆, 白 进, 郭振兴	中国科学院山西 煤炭化学研究所	(5): 321-327
利用固体超强酸 催化热解纤维素制备左旋葡萄糖酮	陆 强, 朱锡锋	中国科学技术大学	(6): 425-431
分子筛催化剂上 甲醇与三聚甲醛缩合制聚甲醛二甲醚	赵 启, 王 辉, 秦张峰, 吴志伟, 武建兵, 樊卫斌, 王建国	中国科学院山西 煤炭化学研究所	(12): 918-923

依据《燃料化学学报》2009 发表文章被 SCI 收录文章的引用频次,以下论文获得《燃料化学学报》2009 年(第 37 卷)论文特别奖:

文章题目	作者	第一单位	(期): 起止页码
生物质主要组分低温热解研究	吴逸民, 赵增立, 李海滨, 何 方	中国科学院 广州能源研究所	(4): 427-432
生物油酸性组分分离精制研究	郭祚刚, 王树荣, 朱颖颖, 骆仲洪, 岑可法	浙江大学	(1): 49-52
硫代硫酸铵预硫化的 Mo/Al ₂ O ₃ 催化剂加氢脱硫反应性能研究	葛 晖, 李学宽, 王建国, 吕占军, 秦张峰, 周立公	中国科学院山西 煤炭化学研究所	(2): 199-204