

用唯物辩证法思想分析多金属重整 催化剂研究中的几个问题

中国科学院大连化学物理研究所多金属重整组

摘 要

多金属重整催化剂,是近年来炼油工业中新发展的一种高效催化剂。这种催化剂在炼油工业中,对提高汽油质量,发展石油化学工业都有重大的意义。

多金属重整催化剂是一种比较复杂的多功能催化剂。这种催化剂在重整反应中的作用机理和制备规律,在过去的资料中都很少记载。我们在研制这种催化剂的过程中,以唯物辩证法为指导,分析反应过程中的主要矛盾,揭露了催化剂制备的某些规律。为我国石油化学工业的发展作出了应有的贡献。

多金属重整催化剂的出现,是七十年代石油催化加工工业的一个突破,是炼油工业中新发展的一种高效催化剂。要发展我国的炼油工业,必须坚持“独立自主、自力更生”的方针。从我国的实际出发,依靠我们自己的力量,充分发挥亿万群众的革命智慧和社会主义革命干劲,开展社会主义大协作,走自己工业发展的道路。我们还必须坚持马克思主义的唯物辩证法,批判形而上学的唯心主义,只有自觉地运用辩证唯物主义指导科研工作,才能更好地推动我国科学技术的发展。在我们对多金属催化剂的研制过程中,通过“实践、认识、再实践、再认识”的多次反复,通过分析矛盾找规律,终于在较短的时间内研制成功了这种较先进的催化剂。

一、抓主要矛盾,提高芳烃收率,增进催化剂稳定性

我们在开始研究多金属重整催化剂时,认为多金属催化剂只不过是在铂催化剂上加入其它金属组分,这种金属组分通过和铂形成合金或化合物而起作用。因此,研究多金属催化剂就是研究金属间的相互作用。有些同志试图从合金的能带理论或电子轨道理论来解释多金属催化剂的作用。有的认为要弄清多金属催化剂的作用,必须首先弄清表面微观结构。有的人主张通过重整反应的研究剖析催化剂各金属组分的功能。到底应该从何入手?如何深入呢?毛主席教导我们:“任何过程如果有矛盾存在的话,其中必定有一种是主要的,起着领导的、决定的作用,其他则处于次要和服从的地位。因此,研究任何过程,如果是存在着两个以上矛盾的复杂过程的话,就要用全力找出它的主要矛盾。捉住了这个主要矛盾,一切问题就迎刃而解了。”我们分析了重整反应过程的主要矛盾。重整的主要目的是从环烷或烷烃获取芳烃,重整过程的主要反应为脱氢及脱氢环化,而副反应则主要是加氢裂解成气体或深度脱氢生成焦。副反应中,前者减少液体收率,后者则缩短催化剂寿命。以正庚烷为例,主要反应如图 1。

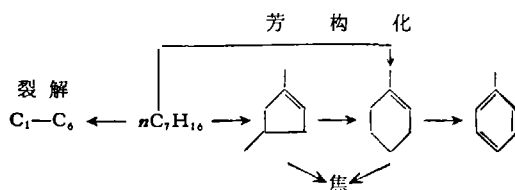


图1 正庚烷重整反应图式

在某种条件下芳构化反应与加氢裂解构成主要矛盾,在另一种条件下,芳构化与脱氢缩合构成主要矛盾。由此可见在化学反应与催化剂的关系中,化学反应是事物转化的内因,催化剂和反应条件是促使事物转化的条件或称外因。“唯物辩证法认为外因是变化的条件,内因是变化的根据,外因通过内因而起作用。”在促使重整反应进行的各种外因中,温度、压力、催化剂是主要的,而三者又是相互联系的。在高压及较低温度时,芳构化和加氢裂化是主要矛盾,而在低压高温时芳构化和积炭是主要矛盾,两者都可以通过催化剂改变反应的方向(选择性)。因此,催化剂的改进是外因中最活跃的因素。学习毛主席有关外因、内因的教导,使我们认识到,离开了反应而研究催化剂是没有什么意义的。因为研究催化剂的特征,掌握催化剂的制备规律,都是为了揭示反应的主要矛盾的变化,脱离主要矛盾的运动和变化,就不能掌握催化剂的最活跃因素,就不易使我们对重整催化过程的研究做到有的放矢。

现在让我们来分析一下在重整工业发展过程中为了提高芳烃收率所出现的种种矛盾。表1列出了几种不同催化重整主要指标的比较。从表中可看到从热重整到铂重整,产品收率有较大的提高,但催化剂积碳及频繁再生就成为主要矛盾。中压铂重整的出现,解决了催化剂表面大量积碳问题,再生周期可提高到半年至一年。但由于压力较高,加氢裂解较深,因此产品收率又成为主要矛盾。降低压力采用再生的方法虽可提高液收率,但积碳又成为主要矛盾。铂铈催化剂特点是稳定性特别高,可以在低压下较长期的操作,因而提高芳烃收率。以后发展的多金属催化剂稳定性及选择性又高于铂铈催化剂。由此看来,从铂重整过渡到双金属重整,

表1 重整催化剂发展过程中几种催化剂性能的比较
(原料为环烷基石脑油馏分)

指 标	热重整	铂重整	初期中压 铂重整	后期铂 重整 R-12	铂铈重整 (中压) R-16	铂铈重整 (低压) R-16	R-20 低 压	R-20 连 续 再 生	KX-130	RG-432
压力(公斤/厘米 ²)	34—68	10—20	34—48	20	20	10	10	8	10	19.4
温度(°C)	565	500	450—500	525	515	515	—		500	480
再生周期	—	4—8小时	半年以上	半年以上	半年以上	半年以上	半年以上		比铂催化 剂长12倍	十个月
产品辛烷值(研究法)	90	91.4	95	100	100	100	100	100	100	97
液收率(%)	74	85.2	85.2	82.2	83.3	86.7	88.4	89.6		85.8
氢纯度(%)		70		79.6	81.2	86.5	88.6	89.9		
发展时间(年)	1931	1939	1949		1968	1968	1970	1970		
发展公司		ESSO	UOP	UOP	UOP	UOP	UOP	UOP	ESSO	IFP
主要矛盾	收 率	寿 命	收 率	收 率	收 率					

当压力不变时收率没有太大提高,只有当降低压操作时,收率才大幅度提高,而原先铂催化剂是不可能低压下长期操作的。因此,从总的结果来看催化剂的改进提高了产品的收率,但实质上是提高稳定性降低压力来提高液收率的。因此多金属催化剂所解决的主要矛盾仍是芳构化反应与积碳反应的矛盾,研究多金属催化剂必须从这个矛盾着手解决。为了加速暴露矛盾,我们建立了一种能快速考察催化剂稳定性的催速寿命试验方法,在高空速(6.0),低氢油比(800:1),高温度的反应条件下,对原料油进行深度转化,经过 36 小时后,测定由于催化剂活性下降所必须升高的温度及催化剂上的积碳量。其结果如表 2 及图 2 所示。从这些结果可看

表 2 各种重整催化剂的试验结果

原料油: 大庆油 65—135℃ 馏分 催化剂: 30—50 毫升 压力: 12 公斤/厘米²(表压) 空速: 初期及恢复阶段 2.0, 催速老化阶段 6.0 时⁻¹(体) 氢油比: 初期及恢复阶段 1200:1, 催速老化阶段 800:1(体)

试验 编号	催 化 剂	初期阶段		催速老化阶段			恢复阶段		Δt (恢复— 初期,℃)	积碳 (重%)
		温度 (℃)	芳收 (重%)	温度 (℃)	初芳收 (重%)	终芳收 (重%)	温度 (℃)	芳收 (重%)		
237	铂 0.6% 直径 3—4 毫米球	494	52.8	522	51.6	32.5	568	39.8	74	11.6
337	铂 0.3% 铈 0.2% 直径 3—4 毫米球	507	51.1	534	31.6	10.6	575	20.9	68	14.1
371	铂 0.5% 铈 0.2%	482	50.0	510	48.1	41.1	503	49.1	21	6.3
353	铂 0.5 铈 0.1 金 0.16% 10—20 目	481	51.0	510	48.0	44.0	505	50.1	24	5.6
252	铂 0.5 铈 0.13 锌 0.26 % 10—20 目	490	49.5	515	52.8	45.6	525	50.1	35	8.2
253	铂 0.5 铈 0.13 铈 0.5% 10—20 目	486	50.2	512	51.0	48.0	502	49.8	16	4.0
254	组成同上, 直径 3—4 毫米球	474	49.0	500	51.7	46.2	486	49.7	12	3.3

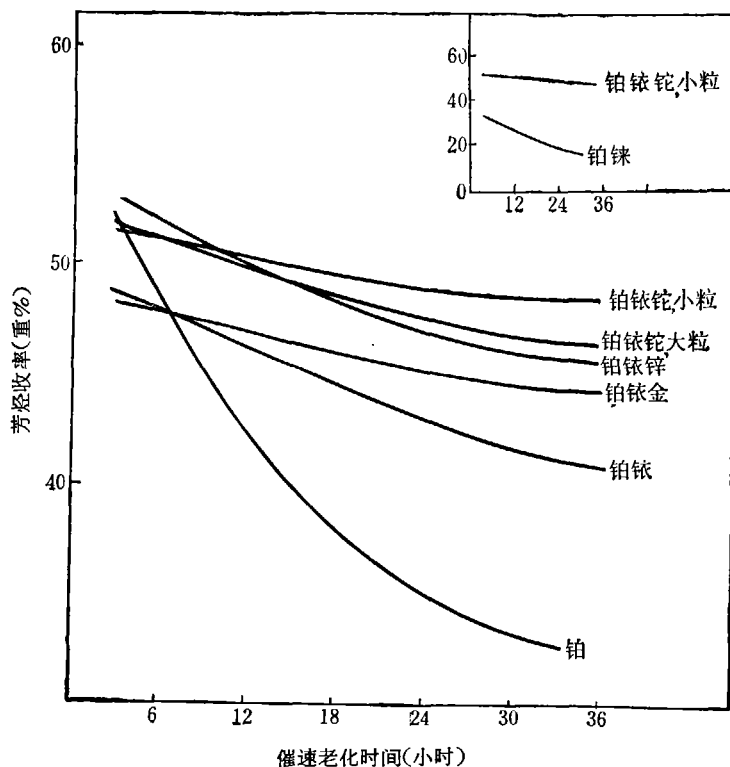


图 2 各种重整催化剂催速老化过程芳烃收率变化对照

到,和铂催化剂及铂铈催化剂相比,含有铈的催化剂一般积碳比较低,稳定性比较好.第三组分的加入,有的提高了积碳量(如铈),有的降低积碳量(如铈、金等).另外还可以看到在积碳量相近的情况下稳定性也有较大的差别.这可能和催化剂容碳量有关.从铂-铈-铈催化剂小颗粒(253次)及大颗粒结果的差异中可看到,小颗粒催化剂虽然积碳量较高,但稳定性远比大颗粒催化剂好(图3).所以颗粒大小,积炭的快慢和多少都不能简单地作为催化剂活性下降速度的判断依据.“世界上的事情是复杂的,是由各方面的因素决定的.看问题要从各方面去看,不能只从单方面看.”在研究催化剂中也应该是这样.下面我们进一步从大小颗粒催化剂的不同表现中寻找催化剂制备中的矛盾.

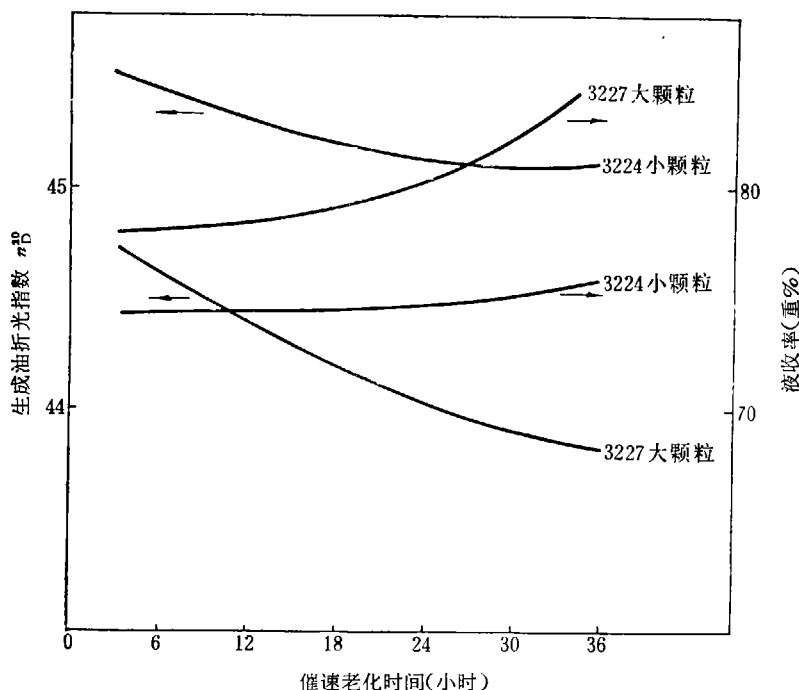


图3 大小颗粒铂铈铈催化剂催速老化过程生成油折光指数 n_D^{20} 及液收率变化

二、透过现象抓本质,制出金属分散均匀的催化剂

大颗粒催化剂和小颗粒催化剂在反应中表现出来的差别可能由两个因素造成,第一是由于过程扩散因素的影响,第二是由于制备过程金属在表面分布的浓度梯度所致.对于第一个因素的影响我们经过计算,初步说明用小颗粒(12—20目)催化剂在一般的反应条件下内表面利用率比较完全.而用直径3—4毫米的大颗粒时,表面利用率较低.在初期转化深度比较高时,这个差别在反应中不易显示出来,但在表面上有一定量的积碳以后,如果金属分布不均匀,以及表面利用率不高时,积碳较集中在外层.另外当金属分布不均匀时,金属愈集中之处,反应的矛盾愈尖锐化,活性下降就快一些.反映出来就是积碳量对活性影响比较大.为了使大颗粒催化剂达到或接近小颗粒催化剂的结果,必须很好地解决制备均匀问题.我们较早就发现,对于铂催化剂来讲,改进制备方法,提高金属分散度,可以大大改善催化剂活性、选择性和稳定

性。表 3 是铂催化剂金属分散度的影响。多金属催化剂金属在表面上如何分散的问题比较复杂,也不能用单一的方法测视,但必须具备三方面的要求。

表 3 两种铂催化剂性能比较

原料油: 大庆油 65—135℃ 馏分 催化剂: 30—50 毫升 压力: 12 公斤/厘米²(表压) 空速: 初期及恢复阶段 2.0; 催速老化阶段 6.0 时⁻¹(体) 氢油比: 初期及恢复阶段 1200:1; 催速老化阶段 800:1 (体)

试验编号	催化剂编号及特点	初 始 阶 段		催 速 老 化 阶 段			恢 复 阶 段	
		温 度 (℃)	芳 收 (重%)	温 度 (℃)	初芳收 (重%)	终芳收 (重%)	温 度 (℃)	芳 收 (重%)
434	1226 铂0.3% H/Pt 0.43	536	~20	563	20.7	7.0	583	15.0
237	1124 铂0.6% H/Pt 0.83	494	52.8	522	51.6	32.5	568	39.8

1. 催化剂颗粒之间组成要一致。

2. 每个颗粒催化剂的任何微小区域组成要求尽可能一致。如果把催化剂剖开后,用不同显色剂染色,则可看到制备均匀的断面颜色均匀。如果制法不当,则可观察到“黑心”、“壳层”、“树木年轮”及“花脸”等各种不均匀现象(见图 4 中 b—e)。

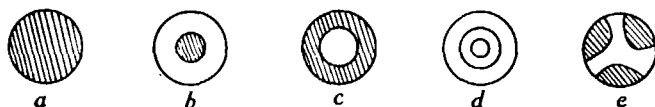


图 4 催化剂颗粒均匀性的显色结果

(a—d 为颗粒断面, e 为颗粒外观)

3. 金属晶粒要高度分散。

在这里我们仅就如何实现上述前两个要求进行讨论。起初我们为了改进均匀度的目的,有时得到的却是适得其反的结果;有时看来浸渍程序或竞争吸附剂用量有不大的改变,在催化剂均匀性方面却产生意想不到的效果。毛主席教导我们:“无论何人要认识什么事物,除了同那个事物接触,即生活于(实践于)那个事物的环境中,是没有法子解决的。”“一切真知都是从直接经验发源的。”通过改变竞争吸附剂种类、用量和浸渍程序的系列试验,用各种显色剂对各种金属加以显色的简易方法,使我们对于这个问题的认识由必然得到了一些自由。现扼要说明如下:

1. 用水或竞争吸附剂先浸担体,然后再浸金属溶液,对于消除颗粒间组成的不均匀性是有有效的。在这个意义上特别适合于工业生产的条件。

2. 竞争吸附剂用量恰当,无论浸渍次序如何,各种竞争吸附剂,诸如三氯乙酸、醋酸、草酸、盐酸都能使金属均匀分布。

3. 竞争吸附剂用量过多,金属吸附速度太慢,浸渍不完全。竞争吸附剂用量不足时,可能形成“黑心”或“壳层”效应。因此需视浸渍次序及竞争吸附剂种类而变。

从催化剂外观均匀的感觉,还达不到对其性能有深刻的理解。只有通过反应的实践,才能更深一步的认识它。表 4 是三个铂铑金催化剂反应结果的比较,其中 3222 是和 3119 制法相

表 4 几个铂铈金催化剂稳定性的比较

原料油: 大庆油 65—135℃ 馏分 催化剂: 30 毫升 压力: 12 公斤/厘米²(表压) 空速: 初始及恢复阶段 2.0, 催速老化阶段 6.0 时⁻¹(体) 氢油比: 初始及恢复阶段 1200:1, 催速老化阶段 800:1(体)

试验 编号	催化剂编号及特点	初始阶段		催速老化阶段			恢复阶段		Δ 芳收 (初—恢) (重%)	Δ 芳收 (催初— 催终) (重%)	Δt (恢—初) (℃)	积碳 (重%)
		温度 (℃)	芳收 (重%)	温度 (℃)	初芳收 (重%)	终芳收 (重%)	温度 (℃)	芳收 (重%)				
353	3222 10—20 目	481	51.0	510	48.0	44.0	505	50.1	0.9	4.0	24	5.6
354	3119 3—4毫米球	485	50.5	510	49.5	42.2	515	43.8	0.7	7.3	30	3.0
361	3259 3—4毫米球, 改进制备	472	48.2	501	49.3	44.0	497	47.5	0.7	5.3	25	4.0

同, 3222 是小颗粒, 稳定性比 3119 高。3259 是改进了制备方法, 使其外观比较均匀的铂铈金催化剂。从表中结果可看到对于铂铈金催化剂, 制备外观均匀的大颗粒催化剂, 其稳定性可接近小颗粒催化剂。

三、注意矛盾的特殊性, 提高催化剂的选择性

到此为止, 我们是否已经掌握了多金属催化剂制备的规律了呢? 浸渍过程达到外观均匀是不是制备方法中最关键的问题呢? 事实证明, 客观事物内在的联系远远比我们表面看到的现象要复杂得多。催化剂制备的各个步骤也是相互联系, 相互制约的。浸渍均匀性只是催化剂制备成败的一个先决条件。例如, 上面讲到当从小颗粒催化剂过渡到大颗粒催化剂时, 我们发现浸渍的均匀性所起重要的作用。但决定一个催化剂活性和选择性的根本问题应该在于金属晶粒及酸性担体表面上的微观结构。当制备方法相同时, 大颗粒和小颗粒催化剂在表面结构上的差别是很小的。但有时即使在相同的担体及相同浸渍方法所得的催化剂, 也会因某一步骤的处理条件不同而显示出极大的差异。下面举一个例子来说明这个问题。为了了解铈在多金属重整催化剂中所起的作用, 我们制备了一批铈含量 0.5% 的催化剂。在浸渍完成后, 为了考察焙烧温度对晶粒大小的影响, 测定了氢吸附量, 结果发现焙烧温度及还原温度对氢吸附量有很大影响, 而氢吸附量的大小直接代表铈的晶粒大小。以 260℃ 焙烧的催化剂, 在不同温度下还原后氢吸附量变化如图 5 所示。从图中可看到, 300℃ 以后随着还原温度的提高, 氢吸附量减少, 晶粒长大。可见金属铈晶粒在高温的氢气流下是比较容易再结晶的。当在空气流中焙烧时, 温度升高到 540℃ 以上时, 氢吸附量下降十分快, 变得很小很小(这个变化不一定是由于晶粒长大, 也可能由于高温焙烧使铈的价态变化, 因此还原不完全)。这些结果和微型反应色谱的结果联系起来列于表 5 中。

如果仔细研究一下表 3 和表 5 的结果, 就可以发现铂和铈这两种贵金属虽然都具有脱氢环化及加氢裂解的共性。但在晶粒大小对选择性的影响上却截然相反。过去我们从资料中看到, 铂催化剂的晶粒大小与选择性的关系, 晶粒愈小选择性愈好。而在我们实验中也证实这一点。因此, 在研究铂铈催化剂时着眼点也放在如何在制备过程中提高催化剂的分散度, 增加小晶粒的金属粒子。但是在铂铈催化剂的研究中, 总是发现随着铈含量比值的增加, 催化剂稳定

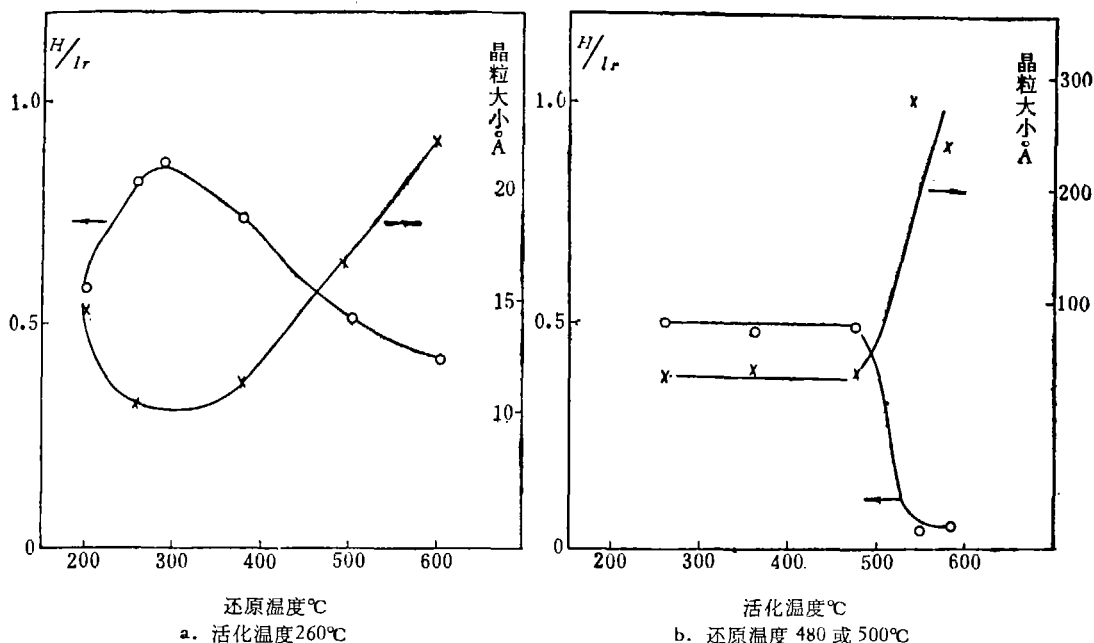


图 5 铈催化剂还原及活化温度对氢吸附量及晶粒大小(按 Pt 计算)的影响

表 5 铈催化剂焙烧及还原温度对反应性能的影响

原料：正庚烷 71.2%，甲基环戊烷 25.5%，正己烷 2.7%，甲基环己烷 0.6% 催化剂：2 毫升 压力：12 公斤/厘米²
(表压) 氢油比：1000:1(体)

试 验 编 号	催 化 剂 编 号 及 特 点		反 应 温 度 (°C)	空 间 速 度 (时 ⁻¹)	转 化 率 (重%)	芳 烃 生 成 (重%)	裂 解 产 品 (重%)
	活化及还原温度(°C)	氢 吸 附 (H/l_r)					
M-031	活化：260	0.82	367	18.0	69.6	1.6	68.0
	还原：260		481	18.0	69.4	13.1	56.3
M-033	活化：260	0.74	375	18.0	83.6	2.4	81.2
	还原：380		449	18.0	92.3	10.0	82.3
M-032	活化：260	0.51	449	17.0	7.8	2.4	5.4
	还原：500		481	15.0	16.4	5.0	11.4
M-034	活化：480	0.50	370	18.6	74.4	1.1	73.3
	还原：480		485	18.7	56.1	17.0	39.1
M-049	活化：540	0.03	480	18.0	23.1	6.7	16.4
	还原：500		510	18.0	41.2	11.3	29.9
M-050	活化：580	0.035	480	10.0	17.3	4.6	12.7
	还原：500		510	10.0	27.1	9.7	27.4

性提高,而选择性下降,液收率比较低。这个矛盾不易得到解决。因此我们加入第三组份以提高选择性。这个试验结果启示我们采用适合于制造铂催化剂的方法不一定同样适合于铂铱催化剂的制造。“不同质的矛盾,只有用不同质的方法才能解决。”铂的晶粒太大时选择性变坏,铱的晶粒太小时,选择性变坏。通过加入第三组份及改变催化剂焙烧条件,为解决这个矛盾提供了有效的手段,对于提高催化剂选择性起到显著的效果,主要结果见表6。表6中三个催化剂,是同一批制备而活化条件不同时所得结果。从结果可以看到,最后一次焙烧条件对产品液收率影响很大,高温焙烧明显地有利于催化剂选择性的提高。这说明了对于催化剂微观结构来讲,除了浸渍过程之外,活化和还原步骤可以改变催化剂晶粒结构及酸性调节,这对于发挥多金属的作用具有更大的影响。因此,要提高催化剂选择性及掌握制备的重复性,就必须深入研究催化剂中金属和其它组份,在焙烧及还原过程中的变化。

表6 焙烧条件对铂铱铈催化剂的影响

原料油: 大庆 65—135℃ 馏分 催化剂: 5 毫升 压力: 12 公斤/厘米²(表压) 空速: 3.0 时⁻¹ 氢油比: 1200:1(体)

试验编号	催化剂编号及特点	反 应 温 度 (℃)	液 收 率(重%) 对 原 料	芳 烃 含 量(重%) 对 生 成 油	芳 烃 收 率(重%) 对 原 料
X-206	3281 管式炉 480℃ 焙烧	500	62.7	78.2	49.0
		520	64.4	85.9	55.3
X-107	3281a 改变焙烧条件	500	74.2	70.5	52.2
		520	73.0	74.5	54.4
X-108	3281b 改变焙烧条件	500	72.9	73.1	53.3
		519	69.7	82.3	57.4

通过这一阶段实践的经验,我们建立了反应评价及物化测试剖析催化剂的实验方法,而且通过反应性能的考察,对催化剂制备过程中主要关键步骤有较深入的认识。总的来讲,对于多金属重整催化剂,浸渍过程对于催化剂金属的均匀分布具有决定性的影响,这一步做好了,对于提高金属利用率,增加单位重量催化剂的容碳量,增加催化剂使用周期有很大的影响。第二组份和第三组份作用的发挥,是和副作用的大小与制备方法有很大关系。催化剂的选择性主要决定于微观结构(晶粒大小分布、晶体结构、晶粒和酸性担体的界面作用等),而这种结构则和最后的活化焙烧及还原条件有很大的关系。催化剂再生后的氯化、更新也在于改变晶粒的结构。对于多金属重整催化剂,除了注意充分发挥金属的作用外,尚需注意这些条件下各种金属的特殊变化,充分发挥金属和第三组份的积极作用,避免其不利的副作用。如果能够抓住重整反应中的主要矛盾,掌握催化剂制备中几个关键环节,运用唯物辩证法思想指导科研,则对于多金属重整这个复杂体系,是一定能够从必然王国进入自由王国的。