

摘 要

有关催化裂化过程中的干气如何生成的问题，一直引起广泛地关注和研究。以 FCC 汽油重馏分为原料，应用小型固定流化床催化裂化反应器，分别在惰性石英砂及酸性催化剂上，在反应温度为 300~700℃ 范围内进行热裂化和催化裂化实验，结果表明：当反应温度小于 525℃ 时，FCC 汽油重馏分在酸性催化剂上反应生成的干气由单分子裂化反应所产生，当反应温度在 525~600℃ 范围内时，干气由催化裂化和热裂化共同作用而产生，当反应温度大于 600℃ 时，干气主要来自于热裂化反应。单分子裂化反应所产生的干气组成按体积分数的高低依次为 $C_2H_4 > CH_4 > H_2 > C_2H_6$ ，该组成完全不同于在石英砂上热裂化反应时的干气组成。以此为基础，在反应温度为 400~520℃ 范围内又系统地研究了 FCC 汽油重馏分在不同类型的催化剂上反应生成的干气组成，发现干气中的 C_2H_4 ， CH_4 ， H_2 和 C_2H_6 分别来自于四种方式断裂，它们在不同类型催化剂上具有明显的差别。由此对裂化反应机理比率(CMR)进行重新定义，即 $CMR = (H_2 + C_1 + C_2) / i-C_4^0$ ，并与酸性催化剂的强 B 酸量和弱 B 酸量之比进行关联，从而更加准确地区分了单分子反应和双分子反应在不同催化剂上发生的几率，以此估算了 C_3H_8 ， $n-C_4H_{10}$ ， $i-C_4H_{10}$ 和 $i-C_4H_8$ 等特征产物来自于单分子裂化、双分子裂化和双分子氢转移反应的比例。

关键词：干气 热裂化 单分子裂化反应 双分子氢转移反应

Abstract

The formation of dry gas during the process of catalytic cracking has been paying attention and carrying investigation presented in the literature. Using the heavy fraction of FCC naphtha as feedstock, the experiments were conducted in a fixed-fluidized bed reactor over inert quartz sand and acidic catalysts respectively in a reaction temperature range of 300-700°C. The results showed that formed dry gas was almost totally attributed to the monomolecular reaction taking place over the acidic catalysts at a reaction temperature below 525°C; both catalytic cracking and thermal cracking reactions occurred in the temperature of 525-600°C; and thermal cracking reaction was predominated under the reaction temperature higher than 600°C. The volume composition in dry gas produced by monomolecular cracking reaction from high to low was in the order of ethylene>methane>hydrogen>ethane, which was entirely different from the dry gas composition formed by thermal cracking reaction over the quartz sand. On the basis of the above experiment results, more experiments for monomolecular cracking reaction were systematically carried over different type catalysts in the temperature range of 400-520°C, and the composition of the dry gas were investigated. The results showed that the formations of ethylene, methane, hydrogen and ethane were from four different reaction paths respectively. The four reaction paths over different type catalysts were also distinctly dissimilar. According to the experiment results, the Cracking mechanism Ratio(CMR) has been revised as $CMR = (H_2 + C_1 + C_2) / i-C_4^0$ and was correlated with the ratio of strong Brönsted acid to weak Brönsted. Therefore the ratio of the monomolecular cracking reaction to the bimolecular cracking reaction over different acidic catalysts could be more accurately distinguished. The proportions of the types of cracking reaction, characterized by the formation of propane, *n*-butane, *i*-butane and *i*-butene, performed by the monomolecular cracking reaction, the bimolecular cracking reaction and the hydrogen transfer reaction were calculated.

Key words: dry gas, thermal cracking, monomolecular cracking, hydrogen-transfer reaction

独 创 性 说 明

本人郑重声明：所呈交的论文是我个人在导师指导下进行的研究工作及取得研究成果。尽我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写的研究成果，也不包含为获得石油化工科学研究院或其他机构的学位或证书所使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中做了明确的说明并表示了谢意。

签名：叶宗君 日期：2006.03.06

关于论文使用授权的说明

本人完全了解石油化工科学研究院有关保留、使用学位论文的规定，即：石油化工科学研究院有权保留送交论文的复印件，允许论文被查阅和借阅；石油化工科学研究院可以公布论文的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文。

（保密的论文在解密后应遵循此规定）

签名：叶宗君 导师签名：陈友好 日期：2006.03.06

1 引言

1.1 热裂化反应和催化裂化反应历史概况

20 世纪初,内燃机的发明促进汽车、航空等运输业的发展,汽油成为畅销的石油产品,但当时简单的蒸馏工艺无法满足运输业对汽油产量的需求,这种需求推动了热裂化工艺的快速发展。1913 年釜式热裂化装置建成,随后管式加热炉和热油泵等新技术相继应用,热裂化装置从原始的间歇操作跃升为现代连续操作模式。当时热裂化工艺的技术特点为:低温高压,反应温度 $470\sim 480^{\circ}\text{C}$,反应压力 $2.0\sim 5.0\text{Mpa}$,汽油辛烷值 $60\sim 70$ 。由于发动机技术的不断进步,热裂化工艺逐渐显露其弱点,即其汽油的辛烷值低和安定性差,因此,在 20 世纪 40 年代热裂化工艺便逐步为催化裂化工艺所取代^[1]。

在催化裂化工艺发展的初始阶段,较高的反应温度以及催化剂和油气的返混导致了大量的热裂化反应,热裂化反应的存在不仅减少汽油产品的收率,而且还直接影响汽油产品性能。于是,大量的催化裂化工艺研究工作是如何有效的减少反应器内热裂化反应的程度,取得的明显成效表现在反应器和催化剂两个方面:一是反应器,反应器由固定床、移动床逐步发展到流化床、高速流化床(提升管);二是催化剂,催化剂从无定型硅铝催化剂、X 型催化剂、Y 型催化剂、超稳分子筛、中孔分子筛及其复配,这些技术的发展促使催化裂化工艺发展达到一个崭新的水平,各种新技术在反再系统得到广泛地应用:如两段再生、烧焦罐等催化剂再生技术;快速汽化,快速反应和快速分离等“三快”技术,毫秒催化裂化以及催化剂预提升技术等等^[2]。

20 世纪 70~80 年代,随着人们对渣油组成、结构和裂化性能等研究的深入,逐渐认识到热裂化反应在一定程度上可以促进催化裂化反应。首先,Dean^[3]等人提出“热冲击”的概念,他们认为当油气接触高温催化剂的瞬间,催化剂的高温对油气大分子有冲击作用,使高沸点大分子断裂产生小碎片,从而进入分子筛的孔道内,加快催化裂化起始反应的速度。Elvin F J^[4]等人在研究沥青质的裂化时发现,沥青质催化裂化时的初始反应主要是热裂化反应,其一次反应产物可以进一步进行催化裂化反应。国内梁文杰、陈俊武等也做过类似的研究和论述。

其次,催化裂解工艺技术的研究、开发和工业应用^[5]。催化裂解技术以重质

烃类为原料,采用专用催化剂,在较高的反应温度和较低的油气分压下生产出低碳烯烃,尤其是丙烯。催化裂解反应主要是基于单分子裂化反应,但也存在着热裂化反应。

由此可以看出,在催化裂化技术发展过程中,始终伴随着热裂化反应。

1.2 研究问题的提出

与常规 FCC 装置相比,多产异构烷烃的催化裂化工艺(以下简称 MIP)的干气收率减小。相同的装置工业数据对比发现,干气收率下降 0.5%~1.5%^[6],由此说明 MIP 在第二反应区延长反应时间并没有导致干气收率增加;此外, MIP 工艺的干气组分也发生明显的变化,如 H_2 和 C_2H_4 体积分数增加, CH_4 体积分数减小^[7]。上述现象需要给出理论上的解释,因此对催化裂化反应生成 H_2 、 C_1 和 C_2 等小分子的过程以及它们的变化规律做进一步的研究是必要的。目前,人们普遍认同为 H_2 、 C_1 和 C_2 等小分子组分源于热裂化反应,而热裂化反应也客观存在于提升管式的反应器中,两者相吻合。一些文献^[8]对此进行一些的论述和分析,并提出种种热裂化反应程度判定依据。在实际应用和生产中,也习惯于以干气收率的大小来度量热裂化反应程度,即干气收率高,热裂化反应程度大;反之亦然。

有关催化裂化反应生成 H_2 、 C_1 和 C_2 等小分子的过程的理论分析一直受人关注。Greensfelder^[9]等人认为 C_1 和 C_2 等小分子来自于催化裂化反应,并且断言“of course, some methane and C_2 are formed, which need not be ascribed to thermal cracking, but to adequate activation of much less favored types of cracking.”遗憾的是对于 C_1 和 C_2 究竟源自哪些反应没有在文献中进行具体深入讨论。Tiong Sie^[10]认为催化裂化反应产物中 $C_4\sim C_6$ 组分应该为最大量的,而其中为 C_4 居首; C_3 组分相对较少, C_1 和 C_2 组分则更少。Tiong Sie 仅仅从逻辑上证明了催化裂化反应产物 C_1 和 C_2 组分收率低的原因,仍然没有从机理上来解释 C_1 和 C_2 的产生历程,最后 Tiong Sie 还是将 C_1 和 C_2 归结于热裂化作用结果。

Haag 和 Dessau^[11,12]发现 H_2 、 C_1 和 C_2 等小分子在催化裂化反应条件下也可以产生。Shertukde^[13]等人在 HY 沸石上研究异丁烷和正戊烷裂化时发现,400℃ 时热裂化转化率少于 1.0%。Axel Brait^[14]等人在 515℃ 下研究正十六烷催化裂化反应时,利用相同粒度的石英砂进行对比试验后发现,正十六烷热裂化转化率少于 3.0%。Souza^[15]等人在空管内进行 $C_5\sim C_7$ 等烷烃混合物热裂化反应时发现,

反应温度低于 450℃ 时没有发生热裂化反应, Yingxian Zhao^[16] 等人研究异戊烷裂化反应机理时, 发现在 400, 450, 500℃ 时反应 20min, 异戊烷热裂化转化率分别为 0.33 %, 0.964% 和 1.50%。以上实验结果也表明裂化产物中 H_2 、 C_1 和 C_2 等小分子不仅仅源自于热裂化。

由此而来引出一个问题, 即催化裂化反应过程所产生的 H_2 、 C_1 和 C_2 等小分子是热裂化反应造成的, 还是催化裂化反应造成的, 或者是热裂化反应和催化裂化反应共同造成的? 如果是热裂化反应和催化裂化反应共同造成的, 那么是否能区分热裂化反应和催化裂化反应各自的影响程度, 从而有利于控制干气或干气某中组分的产生。有鉴于此, 本文开展了热裂化和催化裂化反应的特征产物及其生成途径的探索研究。在此基础上, 对催化裂化的两种反应机理也作了一些研究。下面的综述是对烃类的热裂化机理和催化裂化机理的发展历史和现状作了总结, 并以此做为本论文的工作基点。

1.3 热裂化反应机理

1.3.1 热裂化反应机理

Rice 自由基反应机理。Rice 提出烃类热裂化反应最初可以生成两个或多个自由基, 即甲基、乙基、丙基或 C_3+ 自由基, 产生的自由基将发生自由基 β 断裂和氢转移反应。在研究 C_2H_6 , C_3H_8 , $i-C_4H_{10}$, C_4H_{10} , C_5H_{12} 和 $i-C_5H_{12}$ 的热裂化反应产物以及理论计算的基础上, Rice^[17] 对热裂化反应机理进行最初的论述: 1) 烃分子一次热分解为两个自由基, 其中 C-C 键比 C-H 键更容易断裂; 2) 产生的两个自由基碰撞几率较低, 它们将继续分解或与周围烃分子反应, 如甲基自由基可以与周围烃分子反应生成 CH_4 , 乙基自由基可以与周围烃分子反应生成 C_2H_6 , 或继续分解生成 C_2H_4 和 H_2 , C_2+ 自由基则继续分解生成 C_2H_4 和 H_2 或新自由基; 3) 烷烃的热裂化以链反应形式进行, 即氢原子或小自由基夺取周围烃分子中的氢原子, 烃分子产生新自由基; 烃分子自由基再分解产生的氢原子或小自由基, 它们与烃分子再次反应; 4) 链反应可以进行多次, 热裂化产物分布取决于链反应进行的程度, 与初始反应无多大关系。

1933 年 Rice 明确提出烃类热裂化反应遵循自由基链反应机理^[18], 对以上论述作了一下补充: 甲基、乙基自由基是唯一稳定的自由基, C_3+ 自由基分解可以

产生一个或多个烯烃和氢原子、甲基或乙基自由基，伯位、仲位和叔位氢原子参与反应的几率比为 1:2:10，可以由此机理计算热裂化反应产物的分布。1943 年 Kossiakoff 和 Rice 对自由基稳定性进行研究^[19]，发现伯位自由基最不稳定，叔位自由基最稳定，解释和重新确定伯位、仲位和叔位氢原子参与反应的速率比为 1:3.2:10.3。重新计算 C_2H_6 、 C_3H_8 、 $i-C_4H_{10}$ 、 C_4H_{10} 、 C_5H_{12} 、 $i-C_5H_{12}$ 和 $(CH_3)_3CCH_3$ 热裂化反应产物，发现 $i-C_4H_{10}$ 、 C_5H_{12} 、 $i-C_5H_{12}$ 和 $(CH_3)_3CCH_3$ 计算结果与实验数据也相当的一致；与此同时，Kossiakoff 和 Rice 还发现长链烷烃的自由基发生分子内的异构化反应，对 $n-C_6H_{14}$ 、 $n-C_7H_{16}$ 和 $n-C_8H_{18}$ 热裂化产物分布进行计算，必须考虑自由基异构化反应，否则计算结果的准确度将大为降低。此时，Rice 自由基链反应机理被称为 RK 机理^[9]。

1.3.2 初始反应

热裂化的初始反应为烃类分子 C-C 键的均裂产生两个自由基，C-C 键均裂速率决定于自身键能，即反应的活化能。由于烃分子各 C-C 键反应活化能的不同，所以均裂产生的自由基也不一样。对于直链烷烃^[20]，其 C-C 键越靠近烷烃分子中心，其键能越低。正己烷均裂为两个丙基自由基的活化能为 318kJ/mol，而均裂为乙基和丁基自由基时，其活化能为 322kJ/mol；正戊烷均裂为乙基和丙基自由基的活化能比均裂为甲基和丁基自由基的能量低 8 kJ/mol，虽然 C-C 键的均裂能量不同，由此导致反应速率的差别仅仅在 1.5~2.5 倍左右，因此，直链烷烃热裂化的初始反应应该考虑各种均裂方式。

Hunter^[21]利用量子化学计算模型对直链烷烃 C-C 键的键能进行进一步的研究，发现碳数大于 6 的不同直链烷烃，其中心 C-C 键的键能几乎相同，而同一烷烃，其 β 位 C-C 键的键能最低， α 位 C-C 键的键能最高，其余位置的 C-C 键能差别则很小，因此 Hunter 认为对于直链烷烃热裂化的初始反应，最可能发生在 β 位的 C—C 键。

Wu Guozhong 实验数据与 Hunter 的推测与并不很一致。在 330~370℃ 反应温度下，Wu Guozhong 和 Junichi Kubo^[22]利用 $n-C_{16}^0$ 分别在液相和气相状态下进行热裂化反应实验，结果表明低转化率下液相 $n-C_{16}^0$ 热裂化产物分布为 $C_3 \sim C_{13}$ 之间正构烷烃和 1-烯烃等摩尔产生，可见除 α 、 β 位 C-C 键以外，长链烷烃其余 C-C 键都可以发生均裂，对此实验数据与理论分析相当一致。但是， $n-C_{16}^0$ 在液

相和气相状态下的热裂化反应产生的 C_2H_6 摩尔数均大于 C_2H_4 , 产物 C_3 摩尔数高于 C_2 , 这说明长链烷烃在低反应温度下, 其初始反应发生在 β 位 C-C 键可能性较少, 对此实验数据与理论分析存在明显的差距。

异构烷烃和烯烃在热裂化反应过程中有其反应特殊性。异构烷烃叔碳和季碳的 C-C 键能依次降低, 这导致了异构烷烃初始热裂化反应优先在季碳和叔碳 C-C 键或 C-H 键上, 这与 Kossiakoff 和 Rice^[21] 自由基稳定性的研究是一致的, 即伯位、仲位和叔位氢原子参与反应的速率比为 1:3.2:10.3。短链烯烃的初始反应可以发生在由双键 α 位 C-H 键上, 这取决于其相对较小键能, 并且均裂时产生烯丙基自由基^[23], 烯丙基为烯烃热裂化特有的自由基。此外, 烯丙基还可以由以下两种途径产生, 即烯烃 C-C 均裂和自由基和烯烃的加成反应。Serge^[24] 对烯丙基做过进一步的论述: 丙烯、异丁烯等 α 位 C-H 均裂产生烯丙基是一种惰性自由基, 可以中止链增长反应, 中断部分链反应; 正丁烯和 C_5 烯丙基可以发生 β 断裂产生二烯烃。

1.3.3 自由基反应

Semenov^[25] 自由基主要发生以下三类反应: 1) 异构化反应, C_5 以上的自由基可以发生分子内的异构化反应; 2) β 位断裂反应和其逆反应, 即烯烃和自由基的加成反应, 加成反应是一个放热反应, β 位断裂反应则需要吸热, 因此低温有利于加成反应进行, 而高温对 β 位断裂反应有利; 3) 氢转移反应, 自由基夺取周围烃分子的氢原子, 原自由基生成烷烃, 原烃分子生成了大的自由基, 促进自由基链反应的继续进行。

1.3.4 热裂化反应产物及预测

RK 理论对烃类热裂化反应解释是最成功的。Greensfelder^[9] 和 Voge, Good^[26] 对长链烷烃 ($n-C_{16}^0$ 和 $i-C_{12}^0$) 的热裂化反应进行实验研究, 结果表明: RK 自由基反应机理预测结果与实验数据基本一致; 分子直接重排学说不能解释本实验结果, 其预测结果与热裂化产物相差较大, C_2 以上的烃类偏少, 而 C_1 则相反。

RK 理论也适用于烃类热裂解反应解释。1972 年 Kunzru^[27,28] 对 $n-C_8^0$ 和 $n-C_9^0$ 进行热裂解实验, 在实验条件下, 乙烯为主要裂解产物, H_2 , $C_1 \sim C_3$ 裂解随转化率提高而增加, C_5 则减少。 $n-C_8^0$ 和 $n-C_9^0$ 混合物热裂解实验^[29] 结果与上述纯

单体烷烃热裂解相似,而 2-C₅[•]和 *n*-C₉⁰混合物的热裂解实验结果却明显不同,其产物分布表现出烯烃反应物的热裂解特点^[30]。1977 年 Volkan^[31]对丙烷的热裂解进行全面综述,丙烷热裂解主要产物为 H₂, CH₄, C₂H₄, C₃H₆ 和 C₂H₆, C₄, C₅+ 等,丙烷高温热裂解有以下反应规律:当丙烷转化率增加时,CH₄, C₂H₄ 选择性增加而 C₃H₆ 选择性减少, H₂ 选择性基本不变。异丙基自由基容易产生丙烯,正丙基自由基则容易产生乙烯;氢原子可以与丙烯结合产生正丙基自由基而生成更多的乙烯。1978 年 Sundaram^[32]对简单烷烃高温热裂解反应机理进行实验研究,结果发现:1) C₂⁰、C₃⁰、C₄⁰ 热裂解主要产物为 H₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆ 和 C₃H₆, 在高转化率下有少量的乙炔、1-丁烯、丁二烯和 C₅+ 等物产生,异丁烷裂解产物则 C₄ 产物较多,尤其异构 C₄ 居多。

利用 RK 理论, Serge^[33]详细叙述了异戊烷热裂化反应途径,其总反应为 $115 i\text{-C}_5\text{H}_{12} = 18\text{H}_2 + 85\text{CH}_4 + 18\text{C}_2\text{H}_4 + 12\text{C}_2\text{H}_6 + 30\text{C}_3\text{H}_6 + 15n\text{-C}_4\text{H}_8 + 50i\text{-C}_4\text{H}_8 + 202\text{-C}_4\text{H}_8$, 可以发现 CH₄ 明显大于 H₂ 和 C₂H₄。1976 年 Poutsma^[34]对 *n*-C₆⁰ 及其异构物的热裂化反应进行详细的对比实验,并且对其自由基反应途径进行详尽分析和计算,热裂化反应产物分布和计算结果均表明甲烷选择性明显大于乙烯,并且异构物的 H₂ 选择性也明显大于 *n*-C₆⁰ 的 H₂ 选择性。

1973 年 Kunzru 和 Shah^[33]对 2-戊烯的热裂解进行实验研究,主要产物为 H₂, CH₄, C₂H₄, C₃H₆, 2-C₄H₈ 和丁二烯, C₂H₆, C₃H₈ 和 C₅+ 等物少量产生,其中二烯烃的产生使他们认为自由基反应机理不能用来预测烯烃的热裂解产物分布。1978 年 Sundaram^[35]对简单乙烯、丙烯高温热裂解反应机理进行研究,结果发现:热裂解主要产物为 H₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆ 和 C₃H₆, 在高转化率下也有少量的乙炔, 1-丁烯, 丁二烯和 C₅+ 等物产生。为了解释烯烃热裂解反应产物, Sundaram 引入了烯丙基自由基,烯烃可以与自由基发生氢转移反应,即加成反应而产生烯丙基自由基, H₂ 或烷烃;烯丙基自由基进一步反应可以产生乙炔, 二烯烃或 C₅+ 等物。

1.3.5 小结

上述实验结果表明,以自由基链反应为基础的 RK 理论可以广泛地应用于烷烃和烯烃的热裂化和热裂解的反应产物的预测,并且预测的结果与实验数据基本一致。从文献报道来看,热裂化和热裂解反应机理的研究大多仍以纯烃化合物为

反应物,而预测石脑油或汽油馏分等复杂体系的热裂解反应产物则是以自由基链反应机理为基础,结合计算机技术进行工艺模拟和优化,如乙烯热裂解和乙烯石脑油热裂解机理模型等。

以 FCC 汽油馏分为反应物,在 500~700℃ 反应温度下进行热裂化反应实验,具体研究其 H_2 , CH_4 和 C_2 等干气组分的变化规律的文献并不多见;研究催化裂化反应过程中的热裂化反应,考察热裂化反应对催化裂化反应的气体产物影响的文献则更加少见。因此,以 FCC 汽油重馏分为反应物,一些热裂化反应规律的研究做为本文研究内容之一;以 FCC 汽油重馏分为反应物,尝试利用 RK 理论分析其热裂化反应的气体产物的生成途径为本文研究内容之二。

1.4 催化裂化反应机理

1922 年 Meerwein^[35]首先提出了烷基正碳离子的概念,认为正碳离子是有机化学反应中的一种不稳定的过渡态中间物。1932 年 Whitmore^[36]在解释酸性催化的反应机理时引用了烷基正碳离子,提出催化剂的酸性部位与活性中心相关。1933 年 Gayer^[37]发现氧化硅上载有氧化铝时显示了酸性,首次提出这些酸性部位实际上就是催化活性中心,这概念一直沿用至今。1934 年 Whitmore^[38]进一步解释了为什么正碳离子是裂化反应的基本中间过渡态。但是,这些概念在当时并没有引起足够的重视,直至 40 年代后期,即 1947 年到 1949 年期间 Hansford^[39, 40]、Thomas^[41]和 Greensfelder, Voge, Good^[9]用正碳离子反应机理解释了催化裂化反应,对催化裂化过程中的化学反应进行阐述。

1.4.1 正碳离子

Thomas^[44]认为正碳离子反应就是中心碳原子(仅有六个电子)获取其它原子或分子的电子对的过程。依据电子对获取方式的不同,Thomas 区分了四种正碳离子的反应类型。Thomas 还进一步分析了异构化反应、 β 断裂反应以及两者间的关系。当电子对移向中心碳原子时,如果仅仅伴随氢原子的移动,则导致双键的位置异构;如果伴随 β 键后整个烷基团的移动,其结果是发生骨架异构;如果仅仅只发生电子对的移动,那么正碳离子就只发生 β 断裂反应,产物为烯烃和新正碳离子。

Greensfelder, Voge 和 Good^[9]具体讨论了烯烃的异构化反应。烯烃质子化难

易与双键上伯碳、仲碳和叔碳等碳原子的质子亲和力相关,其中叔碳碳原子质子亲和力为最大,其次为仲碳,伯碳为最小,叔碳和仲碳等碳原子更容易亲近质子而生成正碳离子,即使伯碳质子化而产生伯正碳离子,即 α 位正碳离子,也很快会异构化为 β 位。烯烃对正碳离子吸引力大小也如此,即叔正碳离子 $>$ 仲正碳离子 $>$ 伯正碳离子,烯烃与正碳离子的反应将产生更复杂的异构体。以此为基础, Greensfelder 等人进一步分析了氢转移反应和骨架异构反应,提出一种与 Thomas 不同的反应途径,即正碳离子 β 断裂生成 α 位烯烃, α 烯烃的仲碳原子吸引质子或正碳离子而发生异构反应。Greensfelder 等人对 $n\text{-C}_{16}$ ⁰ 裂化反应过程做详细分析,并根据上述理论进行计算和预测,计算的产物分布与实验数据相当吻合。

Boronat^[42]的研究表明烯烃的骨架异构遵循协同原理,即正碳离子与催化剂表面氧原子发生共同作用而生成了过渡态的中间体,该过渡态中间体生成需消耗 16.1kcal/mol,与实验观测数据 15~20kcal/mol 很接近。正构烷烃的异构化反应可以由 Tiong Sie^[10,43]的质子化环丙烷结构(PCP)裂化机理来解释。与 Hansford 等人的经典正碳离子不同,Tiong Sie 认为正构烷烃的正碳离子可以生成含有环丙烷结构的中间体,该结构的正碳离子发生 β 断裂反应分别产生叔正碳离子和 α 烯烃,其中叔正碳离子可以由氢转移反应而生成异构烷烃,因此正构烷烃的催化裂化反应可以产生大量的异构烷烃。PCP 成功地解释经典正碳离子机理不能解释的实验现象:1)长链正构烷烃裂化产物中含有大量的异构烷烃;2) C_6+ 正构烷烃裂化速度随碳数增加而几乎呈指数上升。Corma^[44]对此进一步论述:PCP 的断裂不仅避免产生 α 位正碳离子,而且可以解释正构烷烃裂化产物中高含量的异构烷烃;烯烃裂化反应也如此,比如辛烯可以产生叔正碳离子中间体,为避免产生 α 位正碳离子,而戊烯不可能产生叔正碳离子,因此 $\text{C}_5^+=\sim\text{C}_8^-$ 烯烃裂化速度随碳数增加而迅速增加,Buchanan^[45]对此进行了实验验证。

1.4.2 初始反应

催化裂化反应的引发过程也就是正碳离子的初始生成过程。在气相反应物的条件下,Kazansky^[46]认为催化剂活性中心进攻烃分子从而产生复杂的活性中间体,即正碳离子;在液体超强酸中也可产生正碳离子。以烯烃作为反应物,Hiraoka^[47]对此做了更具体的说明,在气相条件下,来自催化剂上的质子酸进攻烯烃的双键从而产生正碳离子。Olah^[48]将正碳离子进一步做了区分,即在液体超

强酸中，质子如果进攻烯烃的双键就生成三配位正碳离子（经典正碳离子）；质子如果进攻烷烃的 C-C 键和 C-H 键就生成五配位正碳离子（非经典正碳离子）。然而即使到目前，尽管对于烯烃和芳烃等不饱和烃的初始反应达成共识，但是烷烃的初始化反应仍处在争论当中。

Greensfelder^[9]和 Pansing^[49]认为烷烃的初始化反应是由少量的烯烃所引发。少量烯烃质子化产生的正碳离子夺取烷烃分子中氢原子，从而使烷烃分子生成正碳离子，这少量烯烃来自于烷烃热裂化或是原料中的杂质。而 Narbeshuber^[50]则认为引发部分烷烃的初始化反应所必须的烯烃，如同在液体超强酸中质子直接进攻烷烃 C-H 键产生烯烃一样，即五配位正碳离子裂化产生烯烃，烯烃进一步引发烷烃产生更多得正碳离子（自催化反应）。遗憾的是，他们并没有进一步具体讨论烷烃裂化机理，即在液体超强酸中被证实了的 Protolytic 裂化反应，即烷烃裂化反应可以有质子直接进攻 C-C 键和 C-H 键而引发，直到 1984 年才由 Haag 和 Dessau^[11,51]来完成此项工作。

以 3-甲基戊烷和正己烷为反应物，Haag 和 Dessau^[11,54]在反应温度 350~550 °C 范围内，在酸性催化剂上进行实验，实验结果表明：3-甲基戊烷在酸性催化剂上反应时，有两种反应机理同时存在，即单分子反应（非经典五配位正碳离子）机理和双分子反应机理（经典三配位正碳离子）。单分子反应机理以 H_2 、 C_1 和 C_2^0 为特征产物，双分子反应机理以 C_3^0 和 C_4^0 为特征产物，高温、低转化率和低反应物分压，小孔酸性催化剂等条件对单分子反应有利，从而产生更多的 H_2 、 CH_4 和 C_2^0 ，双分子反应机理的有利条件则与之相反。

单分子裂化反应吸引了大量研究者参与对其进行深入研究。Krannila^[52]认为 C_4H_{10} 在发生 Protolytic 裂化时，其 H_2 、 CH_4 和 C_2H_6 的生成速率是相同的。在择型催化剂（HZSM-5）上和反应温度 525 °C 下进行实验，当转化率接近零时，产物 H_2 、 CH_4 和 C_2H_6 的生成速率几乎相同，并且与各自对应的烯烃产物 C_4H_8 、 C_3H_6 和 C_2H_4 的摩尔数十分接近； H_2 的选择性略低于烷烃和烯烃，Krannila 的实验结果证实了 Haag-Dessau 机理可以预测低转化率下单分子裂化反应产物的分布。Narbeshuber^[53]也观察到类似实验结果。

但是，随着研究单分子裂化反应的不深入，一些低温下的催化裂化研究结果表明，Haag-Dessau 的裂化机理不能很好的解释其实验现象。Sommer^[54,55]等人在反应温度 20~200 °C 下进行一系列精心设计的实验，实验结果表明： $i-C_4H_{10}$

在含重氢的液体超强酸中,其 H/D 的交换发生在伯位和叔位 C-H 键上,但是在固体酸催化剂或固体超强酸上, $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 的 H/D 交换仅仅只发生在伯位 C-H 键上。前者产物可以由 Haag-Dessau 的裂化机理和同位素交换来解释,对于后者的实验现象却不能由 Haag-Dessau 的裂化机理来解释。对此 Sommer^[56]认为 $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 在固体酸催化剂或固体超强酸上首先生成了异丁烯,其次才发生异丁烯的质子化;也就是说, $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 的初始反应并不是质子直接进攻其 C-C 键而产生五配位的正碳离子。最后 Sommer 等人总结:烷烃在低反应温度下和在固体催化剂上的初始反应机理还没有十分明确。

McVicker^[57]等人在研究了异丁烷的裂化反应行为后认为,异丁烷在沸石催化剂表面可能生成自由基阳离子,而自由基阳离子进一步分解则可以产生异丁烯。Kissin^[58,59]发现异构烷烃裂化时产生大量的短链产物,为解释其实验结果,Kissin 提出在低反应温度下烷烃裂化的初始反应可以由 α 位 C-C 键断裂而引发,从而产生大量的烯烃。但是,烯烃的生成则伴随着 H_2 的出现,遗憾的是在实验过程没检测到 H_2 。

1.4.3 单分子反应和双分子反应

对于烃类的催化裂化反应,其正碳离子反应机理可分为单分子反应机理和双分子反应机理。单分子反应机理(Monomolecular mechanism)是以烷烃在酸性催化剂上形成非经典的五配位正碳离子,以该正碳离子为过渡态进行断裂。双分子反应机理(Bimolecular mechanism)是以经典的三配位正碳离子为过渡态,涉及正碳离子与其它烃类分子进行氢转移,然后 β 键断裂。单分子反应机理和双分子反应机理的反应途径详见文献[69, 70]。

Lombardo 和 Hall^[60]研究了 $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 的裂化反应,发现主要产物为 CH_4 , H_2 及其对应的 C_3H_6 , C_4H_8 , 但是, CH_4 和 C_3H_6 并没有总是等摩尔产生,其中 CH_4 和 H_2 的摩尔数相对较少,而 C_3H_6 和 C_4H_8 的摩尔数则相对较多,说明除 Haag-Dessau 的反应机理外,还存在其它一些重要的反应途径。Engelhardt 和 Hall^[61], Corma^[62] 和 Shertudke^[63]等人也认识到描述低转化率下的产物分布,仅仅靠 Protolytic 裂化反应来完全解释则显得过于简单化,一些初始产物的进一步参与二次反应是很难避免的。一些 C_5H_{12} 裂化实验(如 Narbeshuber^[53])结果也证实 Protolytic 裂化反应的客观存在,但所有产物并不是仅仅由 Protolytic 裂化反应而生成。类似的实验

结论也能在 Narbeshuber, 甚至于 Haag-Dessau 的 C_6H_{14} 裂化产物数据中得到。

为此, Wielers^[64]提出了“裂化机理比率 (Cracking mechanism Ratio)”的概念, 并用这个参数来估计裂化反应中双分子反应机理和单分子反应机理的发生比例。他认为对正己烷而言, 这两种机理所生成的产物互不相同。如果正己烷是遵循经典的双分子反应机理进行裂化, 产物中将主要是丁烷 (尤其是异丁烷, 因为相应的叔丁基正碳离子是最稳定的) 和丙烯以及非常少的甲烷和 C_2 烃。然而, 如果是单分子反应机理在正己烷裂化中起决定作用, 会有 H_2 和直链 C_1 - C_4 烃类在产物中大量出现。为了定量描述这两种不同裂化机理的相对贡献, 他将 $(C_1 + \sum C_2) / i-C_4^0$ 的值定义为“裂化机理比率 (CMR)”, 其中 C_1 , $\sum C_2$ 和 $i-C_4^0$ 分别是 CH_4 , C_2 烃和异丁烷的摩尔选择性。一个较高的 CMR 值 ($CMR > 1$) 反映出正己烷裂化反应中单分子裂化反应机理发生显著地作用。较低的 CMR 值 ($0 < CMR < 1$) 则意味着双分子反应在整个裂化反应中占主导地位。Wielers 的实验结果还表明, 随着分子筛孔径的减小, 正己烷裂化中的双分子反应过程所占比例越来越小, 同时烷烯比也随之减小, 这与许多研究者的观察结果是一致的。

Corma 等人^[65]通过考察异丁烷的裂化行为研究了单分子和双分子反应机理对裂化过程的贡献, 即单分子反应机理用 CH_4 和 H_2 的初始选择性之和代表, 而整个双分子反应的贡献用差减法 [$100 - (CH_4 + H_2)$ 的初始选择性] 来表示。其他研究者也提出了一些表征催化剂氢转移能力的参数, 例如 Lukyanov 的“氢转移活性”^[66]和 Abbot 的“烷烃初始摩尔选择性”^[67, 68]等等。这些参数的本质其实和 Wielers 的“裂化机理比率”是一致的, 核心问题均是如何确定机理与产物之间的对应关系。

可见, 在催化裂化反应过程中单分子反应 (非经典的五配位正碳离子) 和双分子反应 (经典的三配位正碳离子) 将不可避免的同时发生, 其最终产物的分布将取决于单分子反应和双分子反应发生的相对比例, 即 Protolytic 裂化反应和 β 断裂以及氢转移反应的相对程度。如果双分子反应几率占大多数时, 催化裂化产物中会含有大量的异构产物; 如果单分子裂化反应几率占大多数时, 产物中含有更多的 CH_4 , C_2H_6 和 H_2 , C_2H_4 。

许友好等人^[69, 70]在 FCC 汽油、蜡油等复杂体系的实验结果中探讨了 Haag-Dessau 的反应机理。结果发现干气组分随反应温度的增加而发生有规律的变化, 同时液化气组成随反应温度的升高也发生有规律的变化。为解释 FCC 汽

油、蜡油等复杂体系在酸性催化剂上的实验现象,许友好对 Haag-Dessau 的 C_6H_{14} 裂化实验数据做了进一步分析,从中发现相同的变化规律,这充分说明了利用 FCC 汽油、蜡油等复杂体系为反应物,在酸性催化剂上进行催化裂化实验,其实验结果可以探讨催化裂化的反应途径。

1.4.4 操作参数对反应机理的影响

尽管一些实验对单分子裂化反应和双分子裂化反应的各自贡献大小进行过专门研究,但是正确评估催化裂化过程中两种反应几率比例,至少在目前还存在一定的难度。然而在实验过程中,一些操作参数对反应机理的影响是可以定性讨论。如 Haag 和 Dessau 发现单分子裂化反应的活化能高于 β 断裂反应的活化能,因此单分子裂化适宜反应条件为:高反应温度;低反应物分压以及低转化率;双分子裂化反应适宜条件则基本与之相反。

1.4.5 催化剂对反应机理的影响

当正碳离子抽取气相烃分子中的氢原子而发生氢转移反应时,产生的中间过渡体较大;而质子直接进攻烷烃分子时生成的五配位正碳离子则较小,因此催化剂的沸石孔尺寸大小具有选择性反应的能力,即控制单分子反应和双分子反应几率比例的能力。不仅如此,双分子反应需要两个距离很近的 B 酸中心,因此高活性中心密度的催化剂更容易导致双分子反应的发生。活性中心密度越高的沸石催化剂,对双分子反应越有利,如 Y 型沸石催化剂。

Haag 和 Dessau 发现单分子裂化反应更容易发生在孔道为 10 元环的沸石上,如 ZSM-5 沸石。Mirodatos 和 Barthomeuf^[71]则进一步指出单分子反应更容易在小孔沸石和/或具有曲折孔道的催化剂上进行。Wielers^[64]等人研究正己烷裂化后表明随着沸石孔径减少而单分子反应增加。应用类似的方法,Corra^[72]研究了正庚烷裂化反应及其产物,发现随着沸石孔尺寸减少而产物中烷烃/烯烃增加。

从各自特征产物组成来看,单分子反应与热裂化反应基本相似,并且在某种程度上,单分子反应可以产生更多的 H_2 、 C_1^0 和 C_2 以及更高的烯烃和烷烃之比,支链产物更少和汽油和柴油收率更低。与之相反,双分子反应机理可以产生更少干气、更多汽油和柴油和汽油烯烃含量更低。因此,无论是基础研究,还是大规模工业应用,研究单分子反应和双分子反应机理都十分重要。

1.4.6 小结

从上述文献报道的实验结果来看, 烃类的催化裂化反应遵循正碳离子反应机理, 即经典的三配位正碳离子(双分子)反应机理和非经典的五配位正碳离子(单分子或 Protolytic)反应机理。经典的三配位正碳离子反应机理很好的解释了催化裂化产物的主要特征, 而非经典的五配位正碳离子反应机理为烷烃的初始化反应给出与自由基机理完全不同的理论解释。尽管该机理还未能完全解释低反应温度下的烷烃催化裂化的一些产物, 但是自从 Haag 将 Olah^[48]所提出的烃类在液体强酸上的反应机理应用于石油化学, 进而提出的非经典的五配位正碳离子反应机理以来的近 20 年里, 该机理已经得到普遍接受和频繁引用, 有关该机理的一些实验结论和变化规律已充分应用于研究和生产。因此, 五配位正碳离子反应机理是可以做为经典的三配位正碳离子反应机理的一个重要的补充。

从本文所研究问题及内容角度分析, 以上大量的文献并没有以 FCC 汽油重馏分为反应物, 详细地分析和研究催化裂化气体产物的变化规律, 而有关 C_2^- 和 C_3+ 组分的生成以及变化规律的研究则更加少见。为此, 本文主要进行以下几方面的研究: 1) FCC 汽油重馏分在酸性催化剂上发生催化裂化反应时干气收率及其组成的变化规律; 2) FCC 汽油重馏分在酸性催化剂上发生催化裂化反应时液化气收率及其组成的变化规律; 3) 对于干气组分和 C_3+ 组分的生成途径进行理论分析和研究; 4) 分析和讨论单分子反应和双分子反应机理在 FCC 汽油重馏分催化裂化时所起的作用。上述研究具有以下两大特点, 一是以汽油重馏分复杂体系为反应物; 二是实验时考虑了热裂化反应及其影响。

1.5 研究的思路

在提升管反应器内, 其反应温度范围为 $500\sim 700^{\circ}\text{C}$ 。在该反应温度范围内, 热裂化反应和催化裂化反应均发生作用, 两者对于干气收率及组分变化都会产生的影响, 问题的关键在于如何区分和估算出两者各自的反应程度, 即两者贡献的大致比例。为此, 本论文设计以下研究思路: 1) 以 FCC 汽油重馏分为反应物, 应用小型固定流化床催化裂化反应器, 在惰性石英砂为载体上, 在反应温度为 $300\sim 700^{\circ}\text{C}$ 范围内进行纯热裂化反应, 获得纯热裂化反应下的产物收率及其组分变化规律的试验数据; 2) 以汽油重馏分为反应物, 应用小型固定流化床催化裂化反

应器,在 Y 型沸石催化剂上,在 300~650℃反应温度范围内进行催化裂化反应,获得其产物收率及其组分变化规律的试验数据;3)分析以上对比实验数据,先确定热裂化反应的起始反应温度,进而定性和定量地区分热裂化和催化裂化两种反应各自对气体产物的贡献程度以及得到适宜于研究裂化反应类型实验的反应温度;4)以汽油重馏分为反应物,应用小型固定流化床催化裂化反应器,在不同类型沸石(Y型和 ZSM-5 型)催化剂上,在 400-520℃反应温度范围内进行裂化反应类型实验,获得其产物收率及其组分变化规律的试验数据;5)以汽油重馏分为反应物,应用小型固定流化床催化裂化反应器,在 Y 型沸石催化剂上,分别在反应温度为 450 和 500℃时进行不同剂油比(4-12)和不同质量空速(5-25h⁻¹)下进行实验,获得其产物收率及其组成变化规律的试验数据。

热裂化和催化裂化反应不仅对 H₂、C₁ 和 C₂ 等小分子生成产生影响,而且对更大的分子生成也会产生影响,所以选用较小的烷烃如正己烷和 3-甲基戊烷做为反应物难以研究 C₃ 以上分子的生成规律。为了更加全面地研究热裂化反应和催化裂化反应规律,选用催化裂化汽油重馏分作为反应物是较为合适的。

2 实验部分

2.1 原料和试剂

原料制备

FCC 汽油馏分取自中石化沧州分公司(以下简称沧州)和燕山分公司(以下简称燕山)重油催化装置。在实验之前,FCC 汽油馏分需进一步切割为汽油轻、重馏分,其中汽油重馏分为实验的原料。方法如下:在塔顶温度不大于 80℃,塔顶压力为常压等条件下,FCC 汽油馏分于实沸点精馏塔内缓慢加热,加热时沸点低于 80℃的轻馏分于塔顶以气相状态进入冷却器,冷却后得到的液体馏分为 FCC 汽油轻馏分;当塔顶温度上升至 80℃时,实沸点精馏塔停止加热,并迅速冷却至室温,收集塔内的液体馏分为 FCC 汽油重馏分。沧州重油催化 FCC 汽油重馏分(以下简称沧州 FCC 汽油重馏分)的性质列于表 1 和燕山重油催化 FCC 汽油重馏分(以下简称燕山 FCC 汽油重馏分)的性质列于表 2。从表 1 和表 2 可以看出,沧州 FCC 汽油重馏分和燕山 FCC 汽油重馏分的烯烃质量分数是基本相同的。

表 1 沧州 FCC 汽油重馏分的性质

密度 (20℃) / kg · m ⁻³	折光 (20℃)	碳含量, %	氢含量, %	硫含量/ mg · l ⁻¹	溴价 / gBr · (100g) ⁻¹
806.4	1.4559	87.55	12.24	1152	34.4
恩氏蒸馏 /℃		质量分数 /, %			
初馏 - 终馏	正构烷烃	异构烷烃	烯 烃	环烷烃	芳 烃
103 - 185	4.36	13.46	18.72	10.45	53.02

表 2 燕山 FCC 汽油重馏分的性质

密度 (20℃) / kg · m ⁻³	折光 (20℃)	碳含量, %	氢含量, %	硫含量/ mg · l ⁻¹	溴价 / gBr · (100g) ⁻¹
796.4	1.4517	86.55	13.14	320	34.4
恩氏蒸馏 /℃		质量分数, %			
初馏 - 终馏	正构烷烃	异构烷烃	烯 烃	环烷烃	芳 烃
81 - 205	4.05	23.27	17.53	8.25	45.90

惰性石英砂来自天津石英钟厂霸州市化工分厂，石英砂（SiO₂）含量大于 99.8%，相对分子质量 60.08，石英砂颗粒介于 100 目和 400 目之间。含 Y 型分子筛催化剂（MLC-500）和含 ZSM-5 分子筛催化剂（MP-051），均来自于中石化催化剂齐鲁分公司。在实验之前，含 Y 型和含 ZSM-5 分子筛催化剂分别在老化装置上进行老化，制得含 Y 型分子筛老化催化剂（以下简称催化剂 A）和含 ZSM-5 分子筛老化催化剂（以下简称催化剂 C）。催化剂 A 的物化性质详见表 3。

表 3 催化剂 A 的性质

微反活性	组成分析, %			孔体积/ ml·g ⁻¹	比表面/ m ² ·g ⁻¹	结晶度, %
	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	Re ₂ O ₃			
62	53.7	0.11	1.90	0.191	144	9.20
表观密度 / g·cm ⁻³	粒度分布, %					平均粒径/ μm
	0-20μm	0-40μm	0-80μm	0-105μm	0-149μm	
0.74	1.5	15.6	56.9	74.6	90.4	72.5

含 ZSM-5 分子筛催化剂（MP-051）未老化（以下简称催化剂 B）的物化性质详见表 4。催化剂 C 的物化性质详见表 5。表 3 和表 4 数据显示，催化剂 A 和催化剂 B 微反活性相同，比表面接近，但催化剂 A 的孔体积大于催化剂 B。表 4 和表 5 数据显示，催化剂 B 微反活性明显大于催化剂 C，比表面十分接近，但催化剂 B 的孔体积、结晶度也大于催化剂 A。

表 4 催化剂 B 的性质

微反活性	组成分析, %			孔体积/ ml·g ⁻¹	比表面/ m ² ·g ⁻¹	结晶度, %
	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	Re ₂ O ₃			
62	39.5	0.10	0.43	0.128	153	17.3
表观密度 / g·cm ⁻³	粒度分布 / %					平均粒径/ μm
	0-20μm	0-40μm	0-80μm	0-105μm	0-149μm	
0.82	0	4.4	47.7	71.4	92.4	82.0

表 5 催化剂 C 的性质

微反活性	组成分析, %			孔体积/ ml·g ⁻¹	比表面/ m ² ·g ⁻¹	结晶度, %
	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	Re ₂ O ₃			
46	39.7	0.11	0.44	0.127	120	13.0
表观密度 / g·cm ⁻³	粒度分布 / %					平均粒径/ μm
	0-20μm	0-40μm	0-80μm	0-105μm	0-149μm	
0.81	0	4.9	48.7	71.9	92.5	81.2

1) 老化条件为 100%水蒸气, 790℃, 17h。

表 6 酸性催化剂酸类型及其酸量^[73]

催化剂	总酸量 μmol·g ⁻¹		强酸量 μmol·g ⁻¹		弱酸量 μmol·g ⁻¹		强 B 酸和弱 B 酸之比
	B 酸	L 酸	B 酸	L 酸	B 酸	L 酸	
催化剂 A	23.70	36.85	13.55	22.60	10.15	14.25	1.34
催化剂 B	124.58	107.86	94.43	46.34	30.15	61.52	3.13
催化剂 C	15.24	52.27	13.55	23.79	1.69	28.49	8.01

催化剂 A 的强 Brönsted 酸量与催化剂 C 相同, 弱 Brönsted 酸量明显大于催化剂 C, 如表 6 数据所示, 催化剂 A 和催化剂 C 的强 Brönsted 酸量均为 13.55μmol·g⁻¹, 弱 Brönsted 酸量分别为 10.15μmol·g⁻¹ 和 1.69μmol·g⁻¹。催化剂 B 强 Brönsted 酸量和弱 Brönsted 酸量分别为 94.43μmol·g⁻¹ 和 30.15μmol·g⁻¹, 均明显高于催化剂 C 和 A。但是, 从强 Brönsted 酸量与弱 Brönsted 酸量之比值来看, 催化剂 A 为最小, 其值为 1.34, 催化剂 C 为最大, 其值 8.01。催化剂 B 强 Brönsted 酸量与弱 Brönsted 酸量之比值介于两者之间, 其值 3.13。

2.2 试验装置

实验所用装置为小型固定流化床 (Fixed Fluiding Bed), 图 1 为其简化流程示

意图。

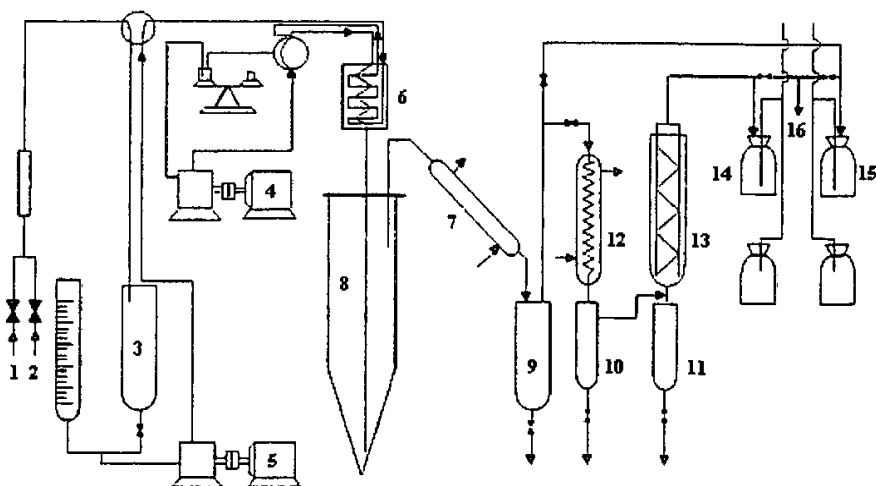


图 1 FCC 小型固定流化床装置

1-氧气； 2-压缩空气； 3-蒸馏水； 4-原料泵； 5-水泵； 6-加热器； 7-水冷器；

8-反应器； 9~11-集油瓶； 12-水冷器； 13-空冷器； 14-裂化气； 15-烟气； 16-采样点

反应器内的催化剂由空气流化、加热至一定温度后改由水蒸汽流化，待反应器被电加热炉加热至反应温度后，根据催化剂装量和所需剂油比、空速确定原料油进料量和进油时间，原料油注入预热器预热后进入反应器进行反应，反应后的产物及随后的汽提水蒸汽进入冷却系统冷却，经分离、计量、取样、分析，可分别得到气体和汽油的总量和产品分布。反应结束后反应器自动升温至再生温度，经质量流量计控制计量的氧气进入反应器进行催化剂再生，再生烟气经计量、取样、分析、计算后得到总碳量，进而得到物料平衡数据。再生结束后，反应器自动降温至反应温度，预备下一次反应-再生周期。由于反应-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，因而该装置被称为固定流化床(Fixed Fluiding Bed)反应装置。

2.3 表征方法

2.3.1 催化剂物化表征方法

催化剂比表面、孔体积分析

方法：低温氮吸附、脱附法。仪器：Mircromeritics 公司 ASAP2400 静态吸附

仪。测试过程：样品在 300°C 、 $1.33 \times 10^{-2}\text{Pa}$ 下脱气 4h，然后在液氮、温度 (-196°C) 下与吸附质接触，静置达到吸附平衡。由氮气进气量与吸附后残存于气相中的差值计算出吸附剂吸附氮气的量。然后，利用两参数 BET 公式计算比表面积和孔体积，利用 BJH 公式计算孔径分布。

金属元素含量

方法：X 射线荧光光谱法 (XRF)。仪器：日本理学电机株式会社 3013 型 X 射线光谱仪。测试过程：将粉末样品压片成型后，在 X 射线荧光光谱仪上测定各元素特征谱线的强度，用外标法求出各元素的含量。

相对结晶度

方法：X 射线粉末衍射法 (XRD)。仪器：日本理学 D/MAX-III A 型衍射仪。测试条件：Cu 靶， $K\alpha$ 辐射，Ni 滤波片，管电压 35kV，管电流 35mA，扫描范围 $5 \sim 70^{\circ}$ ，步宽 0.05° 。

酸类型

方法：吡啶吸附红外吸收光谱法。仪器：BIO-RAD 公司 FTS3000 型傅立叶变换红外光谱仪。测试过程：将样品压片，置于红外光谱仪的原位池中密封。在 350°C 、 10^{-3}Pa 下焙烧 2h，冷却至室温。向原位池导入压力为 2.67Pa 的蒸汽，维持吸附平衡 30min。升温至 250°C 、抽真空至 10^{-3}Pa ，保持 30min，降至室温摄谱。再次升温至 450°C 、抽真空至 10^{-3}Pa ，保持 30min，降至室温摄谱。

2.3.2 物料组成分析方法

气体烃类分析

方法：多位气相色谱全分析法。仪器：美国惠普公司 HP5880A 型炼厂气分析仪。分析方法：阀室温度 85°C ，进样口温度 60°C ，色谱柱温度 50°C ，检测器温度 100°C 。

液体产品烃类组成分析

方法：单体烃 PIONA 分析法。仪器：美国 VARIAN 公司 CP-3800 型气相色谱仪。分析方法：毛细管石英柱 ($50\text{m} \times 0.25\text{mm}$)，FID 检测器。采用双段程序升温，初始温度 30°C ，一段温度 180°C ，二段温度 250°C 。

2.4 实验方法

2.4.1 FCC 汽油重馏分热裂化反应实验

称取惰性石英砂 240 克, 装入小型固定流化床。实验条件: 剂油比为 6, 质量空速 10h^{-1} ; 在 $300\sim 700^{\circ}\text{C}$ 范围内每间隔 50°C 进行热裂化反应实验, 即在 9 个不同的实验温度下进行实验, 且每个反应温度下的实验重复三次。实验所用原料为沧州 FCC 汽油重馏分。

实验过程。实验按程序控制分四个阶段进行, 即汽提、反应、再生和冷却复位。首先, 按实验要求调节进料量 $40\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$, 进料前用 $4\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$ 蒸馏水经汽化炉 (温度 200°C) 和混合室 (温度 250°C) 吹扫反应器 10min, 达反应温度后恒温 10min。点击反应按钮油泵自动启动, 自循环 60s, 稳定 60s 后切换进料三通阀进料并计时, 进料时雾化蒸馏水控制 $2\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$ 。进料结束后自动进行一下操作: 1) 切换三通阀; 2) 关闭进料泵; 3) 用 $4\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$ 蒸馏水吹扫, 吹扫时间为 10min。液相产物用两级冷水浴 (室温) 和一级空冷 (温度 $-6\sim -8^{\circ}\text{C}$) 三级冷却后收集在收油瓶中, 气相产物用排盐水取气法收集。汽提至 500°C 时停止收集反应裂化气体; 550°C 时程序自动切换至再生阶段, 再生氧气流量控制 $1.5\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$, 再生时间 20min, 再生烟气同样用排盐水取气法收集。再生后程序自动切换至冷却阶段, 点击复位降温。热裂化实验结果详见第三节。

2.4.2 FCC 汽油重馏分催化裂化反应实验

催化裂化反应实验分别催化剂 A 和催化剂 C 上进行。整个实验过程分为以下两个阶段, 第一阶段反应温度范围为 $300\sim 650^{\circ}\text{C}$; 第二阶段反应温度范围为 $400\sim 520^{\circ}\text{C}$ 。在实验第一阶段主要考察热裂化反应和催化裂化反应产物以及变化规律的差异, 以得到催化裂化反应类型的实验适宜温度以及其产物的大致变化规律; 在实验第二阶段主要考察: 1) 单分子和双分子裂化产物的变化规律; 2) 不同类型催化剂的单分子裂化和双分子裂化性能的差异。

称取催化剂 A 300g, 在马釜炉里 350°C 下恒温 $2\sim 3\text{h}$, 冷却至 100°C 左右时称取 240g 装入小型固定流化床。实验条件: 剂油比为 6, 质量空速 10h^{-1} ; 在 $300\sim 650^{\circ}\text{C}$ 范围内每间隔 50°C 分别进行催化裂化反应实验, 即在 8 个不同的实验温度下进行实验, 且每个反应温度下的实验重复三次。原料为沧州 FCC 汽油重馏分

称取 300g 催化剂 C, 在马釜炉里 350℃下恒温 2~3h, 冷却至 100℃左右时称取 240g 装入小型固定流化床。实验条件: 剂油比为 6, 质量空速 10h^{-1} , 在 300~650℃范围内每间隔 50℃分别进行催化裂化反应实验, 即在 8 个不同的实验温度下进行实验, 且每个反应温度下的实验重复三次。实验原料为燕山 FCC 汽油重馏分。

实验过程同热裂化反应实验, 实验结果详见第三节。

2.4.3 FCC 汽油重馏分在不同类型催化剂上反应实验

催化裂化反应类型实验分别在催化剂 A、B、C 上进行。整个实验过程也可分为三个部分。实验第一部分主要考察催化剂 A 和催化剂 C 单分子和双分子反应产物的差异以及不同的变化规律, 具体如下: 1) 以燕山 FCC 汽油重馏分为原料, 以催化剂 A 为载体, 反应温度范围为 400~520℃进行的催化裂化实验, 实验条件: 剂油比为 6, 质量空速 10h^{-1} 。2) 以燕山 FCC 汽油重馏分为原料, 分别在催化剂 B 和催化剂 C 上, 反应温度范围为 400~520℃进行催化裂化实验, 实验条件: 剂油比为 6, 质量空速 10h^{-1} 。

实验第二部分主要考察催化剂 B 和催化剂 C 单分子和双分子反应产物的差异以及不同的变化规律, 具体如下: 以燕山 FCC 汽油重馏分为原料, 再催化剂 B 上, 反应温度范围为 400~520℃进行催化裂化实验, 实验条件: 剂油比为 6, 质量空速 10h^{-1} 。

实验第三部分主要考察催化剂 A 在不同剂油比、不同质量空速下单分子和双分子反应产物的差异以及变化规律, 具体如下: 1) 以沧州 FCC 汽油重馏分为原料, 在催化剂 A 上, 剂油比分别为 4, 6, 8, 10 和 12 时进行单分子和双分子反应实验。实验其它条件: 反应温度 450℃和 500℃, 质量空速为 10h^{-1} 。2) 以沧州 FCC 汽油重馏分为原料, 在催化剂 A 上, 质量空速为 5, 10, 15, 20 和 25h^{-1} 时进行单分子和双分子反应实验。实验其它条件: 反应温度 450℃和 500℃, 剂油比为 8。

实验过程同催化裂化反应实验, 实验结果详见第四节。

3 热裂化和催化裂化反应特征产物分析

3.1 热裂化反应的起始温度

根据气体产物的体积及收率和汽油中烯烃、芳烃族组成的质量分数，来确定 FCC 汽油重馏分热裂化反应的起始温度。

实验结果表明，当反应温度 500℃ 时，干气和液化气收率之和不大于 0.01%（质量分数，以下同），气体产物的体积少于 10mL（ H_2 和 $C_1 \sim C_6$ ）；当反应温度 525℃ 时，干气和液化气收率之和为 0.15%（见表 6），气体产物的体积 103ml，两者相比可以发现，525℃ 时的气体收率增加了 15 倍，气体体积增加 10 倍以上。这些数据表明，当反应温度低于 500℃ 时，FCC 汽油重馏分热裂化反应的影响是可以忽略的；当反应温度高于 500℃ 时，应该考虑 FCC 汽油重馏分热裂化反应。

图 2 为热裂化反应汽油中烯烃和芳烃族组成的质量分数随温度的变化。由图 2 可见，当反应温度低于 525℃ 时，烯烃的质量分数与原料中的烯烃质量分数相近；当反应温度在 525~575℃ 之间时，烯烃的质量分数有所增加；当反应温度高于 575℃ 时，烯烃的质量分数则快速地减小。芳烃的质量分数变化与烯烃相反，当反应温度低于 575℃ 时，芳烃的质量分数与 FCC 汽油重馏分相近；当反应温度高于 575℃ 时，芳烃的质量分数快速增加。

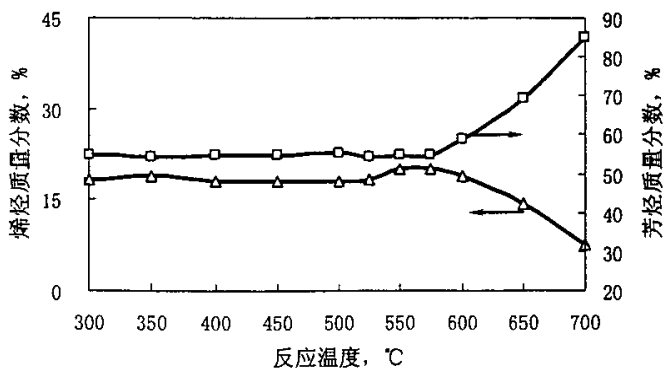


图 2 热裂化反应汽油中烯烃和芳烃质量分数随温度的变化

从上述可知，FCC 汽油重馏分发生明显热裂化反应的温度大致在 500~525℃。由于本文着重考察气体产物的变化规律，特别是 H_2 、 C_1 和 C_2 等小分子的变化规律，为减小或避免实验和分析误差，因此将 FCC 汽油重馏分热裂化反应的

起始温度确定为 525℃。

3.2 热裂化和催化裂化反应的干气收率

表 7 为 FCC 汽油重馏分热裂化反应的产物分布。表 7 干气收率数据显示：当反应温度小于 525℃时，FCC 汽油重馏分热裂化反应几乎不产生干气，当反应温度为 525℃时，其干气收率（质量分数，以下均同）仅为 0.06%。当反应温度大于 525℃时，FCC 汽油重馏分热裂化反应的干气收率随反应温度升高而增加；当反应温度大于 600℃时，其干气收率迅速增加，并且明显高于液化气收率。

表 7 FCC 汽油重馏分热裂化反应产物分布

反应温度/ ℃	质量收率, %					
	干气	液化气	汽油	柴油	重油	焦炭
300	0.00	0.00	99.34	0.35	0.00	0.32
350	0.00	0.00	99.23	0.49	0.00	0.27
400	0.00	0.00	98.87	0.85	0.00	0.28
450	0.00	0.01	98.71	0.91	0.00	0.37
500	0.00	0.01	98.39	1.20	0.00	0.40
525	0.06	0.09	98.13	1.28	0.00	0.44
550	0.50	0.53	96.82	1.67	0.00	0.47
575	1.32	1.53	94.94	1.75	0.00	0.46
600	3.31	2.78	90.71	2.57	0.00	0.62
650	9.95	6.07	78.15	3.81	1.04	0.99
700	18.94	8.46	60.87	6.18	3.90	1.64

表 8 为 FCC 汽油重馏分在催化剂 A 上反应的产物分布。表 8 干气收率数据显示：反应温度升高，干气收率增加。当反应温度为 300~400℃时，FCC 汽油重馏分催化裂化反应可以少量产生干气，其质量收率大致为 0.04%。当反应温度大于 400℃时，FCC 汽油重馏分在催化剂 A 上反应已有明显的干气生成，如反应温度为 500℃和 525℃，其干气收率分别为 0.50%和 0.89%。当反应温度大于 550℃时，其干气收率随反应温度升高而迅速增加。

表 9 为 FCC 汽油重馏分在催化剂 C 上反应的产物分布。表 9 干气收率数据显示：反应温度升高，干气收率增加。当反应温度为 300~350℃时，FCC 汽油重馏分催化裂化反应可以少量产生干气，其质量收率大致为 0.04%。当反应温度大于 350℃时，FCC 汽油重馏分在催化剂 C 上反应已有明显的干气生成，如反应温

度为 450℃和 500℃，其干气收率分别为 0.43%和 0.95%。当反应温度大于 550℃时，其干气收率随反应温度升高而迅速增加。

表 8 FCC 汽油重馏分在催化剂 A 上催化裂化反应产物分布

反应温度/ ℃	质量收率, %					
	干气	液化气	汽油	柴油	重油	焦炭
300	0.03	0.05	94.03	4.03	0.37	1.49
350	0.04	0.07	94.71	3.69	0.33	1.16
400	0.04	0.19	95.02	3.70	0.07	0.99
450	0.19	1.77	93.50	3.53	0.00	1.01
500	0.50	5.02	89.70	3.69	0.00	1.09
525	0.89	6.88	87.35	3.70	0.00	1.18
550	1.37	9.24	83.95	3.95	0.00	1.48
575	1.87	10.67	81.44	4.10	0.15	1.76
600	3.36	13.18	76.94	4.26	0.41	1.85
650	8.98	15.66	65.86	4.85	1.17	3.47

表 9 FCC 汽油重馏分在催化剂 C 上催化裂化反应产物分布

反应温度/ ℃	质量收率, %					
	干气	液化气	汽油	柴油	重油	焦炭
300	0.03	0.22	96.49	1.85	0.00	1.41
350	0.04	0.34	96.14	1.87	0.00	1.61
400	0.16	1.64	94.64	1.79	0.00	1.77
450	0.43	3.70	92.28	1.78	0.00	1.81
500	0.95	6.27	89.14	1.76	0.00	1.88
525	1.43	7.52	87.29	1.58	0.00	2.19
550	2.04	9.04	84.88	1.78	0.00	2.26
575	2.96	10.24	82.50	1.88	0.00	2.41
600	4.58	11.79	78.28	2.11	0.00	3.24
650	10.92	14.49	65.05	2.99	0.24	6.31

图 3 为 FCC 汽油重馏分在石英砂和催化剂 A 上反应的干气收率随反应温度的变化，其中曲线(3)为催化裂化和热裂化反应的干气收率的比值随反应温度的变化。图 4 为 FCC 汽油重馏分在石英砂和催化剂 C 上反应的干气收率随反应温度的变化，其中曲线(3)为催化裂化和热裂化反应的干气收率的比值随反应温度的变化。

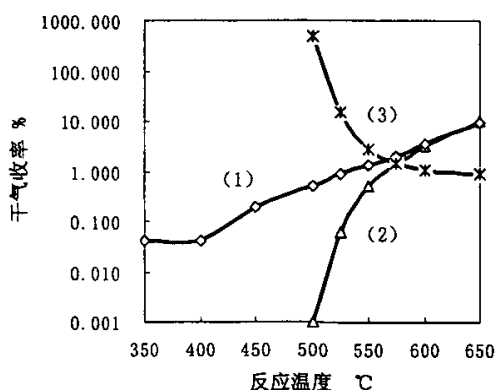


图 3 催化剂 A 催化裂化和热裂化干气收率随反应温度的变化

(1) 催化剂 A; (2) 惰性石英砂; (3) 催化裂化和热裂化干气收率之比

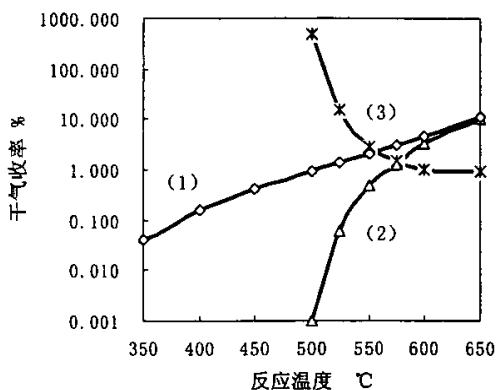


图 4 催化剂 C 催化裂化和热裂化干气收率随反应温度的变化

(1) 催化剂 C; (2) 惰性石英砂; (3) 催化裂化和热裂化干气收率之比

从图 3 和图 4 曲线 (3) 可以发现, 催化裂化与热裂化干气收率的比值, 即催化裂化反应时的干气收率/热裂化反应时的干气收率之比, 随反应温度升高而迅速减小。

分析以上图表数据可以发现, 在不同反应温度范围内, FCC 汽油重馏分热裂化反应与在催化剂 A 或 C 上催化裂化反应生成的干气收率具有较为明显的差异, 因此有关热裂化和催化裂化反应的干气收率的讨论分为以下两部分, 即反应温度范围为 300~525°C 时热裂化和催化裂化反应的干气收率 (简称为热裂化和低温时催化裂化反应的干气收率) 和反应温度范围为 550~650°C 时热裂化和催化裂

化反应的干气收率（简称为热裂化和高温时催化裂化反应的干气收率）。

为方便下面叙述，做以下两个定义。

(1) 干气收率之比：

$$R_{\text{dry gas}} = \text{催化裂化反应干气收率} / \text{单纯热裂化反应干气收率}。$$

(2) 催化裂化反应时单分子裂化反应对干气的贡献：

$$\eta_{\text{dry gas}} = (R_{\text{dry gas}} - 1) / R_{\text{dry gas}} \times 100\%$$

由 $\eta_{\text{dry gas}}$ 可知，催化裂化反应时热裂化反应对干气的贡献为 $100 - \eta_{\text{dry gas}}$ 。

3.2.1 热裂化和低温时催化裂化反应的干气收率

由图 3 和表 8 可知，当反应温度为 350℃时，FCC 汽油重馏分在催化剂 A 上反应生成（简称催化剂 A，以下类同）的干气收率为 0.04%，当反应温度为 450℃和 500℃时，其干气收率分别增加为 0.19%和 0.50%，说明低温下 FCC 汽油重馏分进行催化裂化反应时就可以生成干气组分，到 500℃时 FCC 反应已十分明显。而当反应温度低于 500℃时，热裂化反应的干气收率不大于 0.001%，由此可以推测，当反应温度低于 500℃时，FCC 汽油重馏分在催化剂 A 上反应生成的干气 100%由催化裂化反应所致。

由图 4 和表 9 可知，FCC 汽油重馏分在催化剂 C 上进行催化裂化反应时不仅出现上述同样的实验现象，而且当反应温度大于 350℃时，催化剂 C 的干气收率明显高于催化剂 A，如当反应温度为 400℃时，催化剂 C 的干气收率为 0.16%，约为催化剂 A 时的 4 倍；当反应温度为 450℃和 500℃时，催化剂 C 的干气收率分别为 0.43%和 0.95%，分别是催化剂 A 的 2.26 和 1.90 倍。

上述数据说明：当反应温度小于 500℃时，1) FCC 汽油重馏分催化裂化反应可以产生干气组分；2) 产物干气几乎 100%来自于催化裂化反应；3) 催化剂的分子筛性能可以影响干气收率的大小，催化剂 C 的干气收率高于催化剂 A。

当反应温度为 500℃时，FCC 汽油重馏分在催化剂 A 和催化剂 C 上反应生成的干气收率分别为 0.50%和 0.95%，FCC 汽油重馏分在惰性石英砂上反应生成的干气收率为 0.001%，由以上干气收率可计算 $R_{\text{dry gas}}$ 值分别为 500 和 950；当反应温度为 525℃时， $R_{\text{dry gas}}$ 值分别减小为 14.83 和 23.83。根据以上 $R_{\text{dry gas}}$ 值可以大致估算出单分子裂化反应对产物干气的贡献大小：即当反应温度为 500℃时， $\eta_{\text{dry gas}}$ 值分别为 99.80%和 99.89%，即 FCC 汽油重馏分在催化剂 A 上和催化剂

C 反应生成的干气几乎 100%来自于单分子裂化反应；当反应温度为 525℃时， $\eta_{\text{dry gas}}$ 值分别为 93.26%和 95.80%，即催化剂 A 催化裂化反应生成的干气 93%来自于单分子裂化反应，催化剂 C 为 96%。

上述数据说明：当反应温度为 500℃时，FCC 汽油重馏分在催化剂 A 和催化剂 C 上反应生成的干气几乎 100%由单分子裂化反应所致；当反应温度为 525℃时，催化裂化反应产物干气 90%以上由单分子裂化反应所造成。因此，研究单分子裂化反应干气组分变化规律的适宜温度为不大于 525℃。

3.2.2 热裂化和高温时催化裂化反应的干气收率

当反应温度为 550℃时，FCC 汽油重馏分在催化剂 A 和催化剂 C 上反应生成的干气收率分别为 1.37%和 2.04%，热裂化反应干气收率为 0.50%，由以上干气收率可计算 $R_{\text{dry gas}}$ 值分别为 2.74 和 4.08， $\eta_{\text{dry gas}}$ 值分别为 63%和 75%。当反应温度升至 575℃和 600℃时，催化剂 A 的 $R_{\text{dry gas}}$ 值分别减小到 1.49 和 1.02， $\eta_{\text{dry gas}}$ 值分别为减小到 29%和 1%；催化剂 C 的 $R_{\text{dry gas}}$ 值分别减小至 2.24 和 1.38， $\eta_{\text{dry gas}}$ 值分别减小为 55%和 28%。上述数据说明：1) 当反应温度大于 525℃时，催化剂 A 和催化剂 C 的 $\eta_{\text{dry gas}}$ 值明显减小，即单分子裂化反应生成的干气明显减小，热裂化反应生成的干气则明显增加；2) $\eta_{\text{dry gas}}$ 值与分子筛类型有关，催化剂 C 明显高于催化剂 A。3) 当反应温度为 600℃时，FCC 汽油重馏分在催化剂 A 上反应的生成干气几乎 100%由热裂化反应所造成。

由表 8 可知，当反应温度为 550℃，FCC 汽油重馏分在催化剂 A 上反应的生成干气收率为 1.37%，当反应温度为 525℃时，其干气收率为 0.89%，两者相比的值为 1.54（简称 550℃时干气收率之比）。当反应温度分别为 575℃时，FCC 汽油重馏分在催化剂 A 上反应的生成干气收率为 1.97%，计算出 575℃时的干气收率之比为 1.44。当反应温度为 600℃时，FCC 汽油重馏分在催化剂 A 上反应的生成干气收率为 3.36%，计算出 600℃时的干气收率之比为 1.71。由此可知，当反应温度分别为 550, 575, 600℃时，催化剂 A 的干气收率之比分别为 1.54, 1.44 和 1.71。当反应温度分别为 550, 575, 600℃时，催化剂 C 的上述比值分别为 1.43, 1.45 和 1.55。可见，催化裂化反应的上述比值随反应温度升高而趋向增加。当 FCC 汽油重馏分在惰性石英砂上反应时，其 550, 575, 600℃时干气收率之比分别为 8.33, 2.64 和 2.51，变化趋势与催化裂化反应正相反，这说明当反应温

度大于 525℃时, FCC 汽油重馏分在酸性催化剂上反应的生成干气不仅仅来自于热裂化反应, 部分干气可以由单分子裂化反应所造成。

另外, 热裂化反应的上述比值均大于催化裂化反应的上述比值, 这说明 FCC 汽油重馏分在酸性催化剂上反应时, 与在惰性石英砂上的热裂化反应相比, 在酸性催化剂上的热裂化反应受到一定程度的限制。当反应温度为 650℃时, FCC 汽油重馏分在催化剂 A 上反应, 其干气收率仅为 8.98%, 而相同反应温度下 FCC 汽油重馏分在惰性石英砂上反应时的干气收率却为 9.95%, 后者比前者高出 0.97 个百分点, 也就是说 FCC 汽油重馏分在催化剂 A 上反应时干气收率减少了 0.97 个百分点, 这正是热裂化反应在酸性催化剂上受到限制所造成的结果。

热裂化反应在酸性催化剂上受到抑制的原因分析如下。表 10 为 FCC 汽油重馏分在催化剂 A 上反应时族组成随反应温度的变化。表 10 数据显示: 当反应温度为 350℃时, 烯烃质量分数从 18.73%减小到 11.00%; 当反应温度为 600℃时, 烯烃质量分数从 18.73%减小到 9.05%。可见反应温度升高, 烯烃质量分数明显减少。由正碳离子反应机理可知, 吸附在催化剂上的烯烃质子化后生成三配位的正碳离子, 其一般容易发生 β 位断裂或氢转移等反应, 反应产物不是 H_2 , CH_4 和 C_2 等小分子, 而是低碳烯烃、异构烷烃或芳烃。表 10 数据显示异构烷烃质量分数趋向增加, 这说明部分烯烃在催化剂 A 上可以通过氢转移反应转化为异构烷烃。根据单分子裂化反应机理, 质子可以进攻烷烃而生成五配位的正碳离子, 其断裂产物为 H_2 , CH_4 和 C_2 等小分子。因此, 当 FCC 汽油重馏分在催化剂 A 上反应时, 烷烃质量分数增加对 H_2 , CH_4 和 C_2 等小分子的产生是有利的。

表 10 在催化剂 A 上催化裂化反应汽油族组成随反应温度变化

反应温度, °C	质量分数, %				
	正构烷烃	异构烷烃	烯 烃	环烷烃	芳 烃
300	4.18	17.80	11.25	11.84	54.93
350	4.17	19.81	11.00	12.08	52.94
400	4.15	21.12	11.86	11.03	51.85
450	4.11	22.17	11.30	9.70	52.73
500	4.05	21.41	9.97	9.11	55.46
525	4.13	20.89	11.41	8.03	56.54
550	4.03	18.54	11.32	7.46	58.64
575	3.83	19.22	9.29	7.20	61.48
600	3.63	13.76	9.05	6.02	67.55
650	2.39	7.88	6.04	3.54	80.14

表 11 为 FCC 汽油重馏分热裂化反应时族组成随反应温度的变化。表 11 数据显示：当反应温度小于 600℃时，FCC 汽油重馏分在惰性石英砂上反应，其汽油中异构烷烃和烯烃的质量分数变化很小，仅有少量的异构烷烃和烯烃参与热裂化反应。相对于异构烷烃的质量分数变化，烯烃的质量分数变化较大，说明烯烃的热裂化反应速率较快，因此当 FCC 汽油重馏分在催化剂 A 上反应时，异构烷烃的增加对热裂化反应生成干气组分来说是不利的。

表 11 热裂化反应汽油族组成随反应温度变化

反应温度, °C	质量分数, %				
	正构烷烃	异构烷烃	烯 烃	环烷烃	芳 烃
300	4.16	12.74	18.33	9.85	54.93
350	4.23	12.95	18.77	9.89	54.16
400	4.20	12.93	18.06	10.05	54.76
450	4.23	12.89	17.96	10.15	54.68
500	4.10	12.82	17.98	9.96	55.15
525	4.11	12.98	18.42	9.95	54.16
550	3.96	12.11	19.92	9.32	54.69
575	3.91	11.94	19.97	9.49	54.68
600	3.55	10.88	18.80	8.15	58.63
650	2.73	8.55	14.21	5.14	69.37
700	1.05	3.12	7.64	3.10	85.08

当反应温度为 650℃时，热裂化汽油中烯烃质量分数减小到 14.21%。当 FCC 汽油重馏分在催化剂 A 上反应时，650℃时汽油的烯烃质量分数为 6.04%，仅为热裂化反应时的 42.5%，说明大量烯烃参与催化裂化反应，因此烯烃参与热裂化反应的几率则较低。当反应温度为 650℃时，催化裂化和热裂化汽油中异构烷烃质量分数分别 7.88%和 8.55%，说明在高反应温度下异构烷烃参与催化裂化反应和热裂化反应的几率比较接近。当反应温度为 650℃时，催化裂化和热裂化汽油中正构烷烃质量分数分别 2.39%和 2.73%，并且在 350~650℃之间两者正构烷烃质量分数均几乎相同，说明正构烷烃参与催化裂化或热裂化反应速率是几乎相同的。由上述分析可知，当反应温度为 650℃时，烷烃参与催化裂化或热裂化反应速率是几乎相同的，但是烯烃参与热裂化的反应几率明显小于参与催化裂化的反应几率，结果使 FCC 汽油重馏分在催化剂 A 上反应，其干气收率低于在惰性石英砂反应时干气收率。

当反应温度为 650℃时，FCC 汽油重馏分在催化剂 C 上反应，其干气收率为

10.92%，在相同反应温度下热裂化反应，其干气收率 9.95%，前者比后者高出 0.97 个百分点，与 FCC 汽油重馏分在催化剂 C 上反应时的干气收率相比，两者正相反。对此解释如下，表 8 和表 9 数据显示，当反应温度小于 550℃时，FCC 汽油重馏分在催化剂 A 上反应，其液化气收率大于在催化剂 C 上的液化气收率；当反应温度大于 550℃时，在催化剂 A 上的液化气收率却低于在催化剂 C 上的液化气收率。由单分子裂化反应机理可知，反应温度越高，单分子裂化反应几率越大，由此可知当反应温度大于 550℃时，液化气组分在催化剂 C 上可以进一步将转化成干气组分，由此导致了当反应温度 650℃时，其干气收率依然大于单纯热裂化反应的干气收率。

总之，当反应温度大于 550℃时，FCC 汽油重馏分在酸性催化剂上反应时，干气是催化裂化和热裂化反应共同作用的产物。与单独在惰性石英砂上的热裂化反应相比，在酸性催化剂上的热裂化反应受到一定程度的限制，其原因在于烯烃具有明显不同的催化裂化速率和热裂化反应速率。温度越高，两者反应速率差别越大。

3.3 热裂化和催化裂化的干气组成

由 3.2 节叙述可知，当反应温度小于 525℃时，FCC 汽油重馏分在酸性催化剂上反应生成的干气几乎 100%来自于单分子裂化反应；当反应温度大于 525℃时，干气来自于热裂化和单分子裂化反应共同作用。为区分热裂化和催化裂化的干气组成的差异以及各自的变化规律，对干气组成的讨论和分析也分成以下两个部分，即反应温度范围为 300~525℃时热裂化和催化裂化反应的干气组成（简称为热裂化和低温时催化裂化反应的干气组成）和反应温度范围为 550~650℃时热裂化和催化裂化反应的干气组成（简称为热裂化和高温时催化裂化反应的干气组成）。

3.3.1 热裂化和低温时催化裂化反应的干气组成

表 12 为 FCC 汽油重馏分热裂化反应的干气组成（简称热裂化的干气组成，以下类同）随反应温度的变化。表中数据显示：热裂化的干气主要组分是 CH_4 ，各组分体积分数按从大到小排列顺序为： $\text{CH}_4 > \text{H}_2 > \text{C}_2\text{H}_4 > \text{C}_2\text{H}_6$ 。

表 12 热裂化反应干气组成随反应温度变化

反应温度, °C	体积分数, %				$\varphi(\text{H}_2) / \varphi(\text{CH}_4)$
	H_2	CH_4	C_2H_6	C_2H_4	
525	36.25	44.88	7.84	11.02	0.8077
550	28.67	45.95	11.36	14.03	0.6239
575	22.85	46.26	13.77	17.11	0.4939
600	19.02	47.38	14.66	18.94	0.4014
650	17.83	49.25	13.03	19.89	0.3620
700	19.21	50.95	10.43	19.41	0.3770

由表 12 可知, 当反应温度为 525°C 时, 热裂化 CH_4 体积分数为 44.88%, H_2 体积分数为 36.25%, C_2H_4 和 C_2H_6 体积分数分别为 11.02% 和 7.84%, 可见 FCC 汽油重馏分在惰性石英砂上反应生成的 CH_4 和 H_2 体积分数明显高于 C_2H_4 和 C_2H_6 体积分数。随反应温度升高, 热裂化 CH_4 体积分数增加, 当反应温度为 650°C 时, CH_4 体积分数增加为 49.25%。 H_2 体积分数变化则与之相反, 即反应温度升高, H_2 体积分数减小, 当反应温度为 650°C 时, H_2 体积分数减小为 17.83%。 CH_4 体积分数增加和 H_2 体积分数减小, 这直接使 $\varphi(\text{H}_2)/\varphi(\text{CH}_4)$ 随反应温度升高而快速减小, 当反应温度为 525°C 时, $\varphi(\text{H}_2)/\varphi(\text{CH}_4)$ 为 0.8077; 当反应温度为 650°C 时 $\varphi(\text{H}_2)/\varphi(\text{CH}_4)$ 减小为 0.3620。当反应温度为 650°C 时, C_2H_4 体积分数增加为 19.89%, 可见热裂化 C_2H_4 体积分数随反应温度升高而增加。 C_2H_6 体积分数变化则是先增加后减小, 当反应温度为 600°C 时, C_2H_6 体积分数出现的极大值为 14.66%。

表 13 为 FCC 汽油重馏分在催化剂 A 上反应所生成 (简称催化剂 A) 的干气组成随反应温度的变化。表中数据显示: 当反应温度大于 400°C, 其干气主要组分是 C_2H_4 , 各组分按体积分数从大到小排列为: $\text{C}_2\text{H}_4 > \text{CH}_4 > \text{H}_2 > \text{C}_2\text{H}_6$ 。

表 13 在催化剂 A 上催化裂化反应干气组成随反应温度变化

反应温度, °C	体积分数, %				$\varphi(\text{H}_2) / \varphi(\text{CH}_4)$
	H_2	CH_4	C_2H_6	C_2H_4	
350	41.93	42.38	4.36	11.34	0.9894
400	33.14	36.08	5.15	25.63	0.9185
450	20.25	29.81	7.30	42.64	0.6793
500	16.19	27.17	8.39	48.25	0.5960
525	15.88	30.17	8.79	45.16	0.5262
550	15.72	31.48	8.85	43.95	0.4992
575	17.93	36.56	9.68	35.82	0.4906

600	18.30	39.60	10.14	31.95	0.4622
650	18.74	45.82	11.47	23.97	0.4090

由表 13 可知, 当反应温度为 500℃时, FCC 汽油重馏分在催化剂 A 上反应生成的干气, 其 C₂H₄ 体积分数为 48.25%, CH₄ 体积分数为 27.17%, H₂ 和 C₂H₆ 体积分数分别为 16.19%和 8.39%, 可见其 C₂H₄ 体积分数明显高于其它组分的体积分数。CH₄ 体积分数随反应温度升高而减小^[70], H₂ 体积分数也随反应温度升高而减小。当反应温度为 350℃时, CH₄ 和 H₂ 体积分数分别为 42.38%和 41.93%, 当反应温度为 500℃时, CH₄ 和 H₂ 体积分数分别减小为 27.17%和 16.19%, 由此可见 H₂ 体积分数的减小速率更快, 这导致了 $\varphi(\text{H}_2)/\varphi(\text{CH}_4)$ 随反应温度升高也快速减小, 即 $(\text{H}_2)/\varphi(\text{CH}_4)$ 从 350℃时的 0.9894 减小 500℃时的 0.5960。当反应温度为 350℃时, C₂H₄ 体积分数仅为 11.34%。但随着反应温度升高, C₂H₄ 体积分数快速增加, 当反应温度为 500℃时, C₂H₄ 体积分数达极大值为 48.25%。当反应温度为 350℃时, C₂H₆ 体积分数为 4.36%。随反应温度升高, C₂H₆ 体积分数几乎呈线性增加。

表 14 为 FCC 汽油重馏分在催化剂 C 上反应所生成 (简称催化剂 C) 的干气组成随反应温度的变化。表中数据显示: 干气主要组分是 C₂H₄, 各组分按体积分数从大到小排列为: C₂H₄>H₂>CH₄>C₂H₆。催化剂 C 的 C₂H₄ 体积分数明显高于催化剂 A 和热裂化的 C₂H₄ 体积分数; CH₄ 体积分数则与之相反。

表 14 在催化剂 C 上催化裂化反应干气组成随反应温度变化

反应温度, ℃	体积分数, %				$\varphi(\text{H}_2) / \varphi(\text{CH}_4)$
	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	
300	35.05	22.20	2.34	40.42	1.580
350	33.58	21.09	2.37	42.96	1.590
400	20.46	10.38	2.68	66.48	1.970
450	17.99	6.88	3.29	71.84	2.610
500	23.77	7.16	4.01	65.06	3.320
525	29.10	8.87	4.75	57.28	3.280
550	30.95	11.80	5.41	51.84	2.620
575	31.06	16.64	6.69	45.62	1.870
600	29.49	23.14	8.29	39.08	1.270
650	27.79	34.51	9.94	27.76	0.810

由表 14 可知, 当反应温度为 450℃时, FCC 汽油重馏分在催化剂 C 上反应所生成的干气, 其 C₂H₄ 体积分数为 71.84%, H₂ 体积分数为 17.99%, CH₄ 和 C₂H₆

体积分数分别为 6.88% 和 3.29%，可见其干气组成具有以下特征，即 C_2H_4 体积分数明显高于催化剂 A 和惰性石英砂， CH_4 体积分数却明显低于催化剂 A 和惰性石英砂。当反应温度为 $350^\circ C$ 时， CH_4 和 H_2 体积分数分别为 33.58% 和 21.09%，随反应温度升高， CH_4 和 H_2 体积分数而先减小后增加， H_2 体积分数随温度变化幅度更大，这使 $\varphi(H_2)/\varphi(CH_4)$ 随反应温度升高而增加，如 $\varphi(H_2)/\varphi(CH_4)$ 从 $350^\circ C$ 时的 1.590 增加至 $500^\circ C$ 时的 3.320。由于 CH_4 体积分数的偏低， $\varphi(H_2)/\varphi(CH_4)$ 明显高于催化剂 A 和惰性石英砂的 $\varphi(H_2)/\varphi(CH_4)$ 。当反应温度小于 $450^\circ C$ 时，催化剂 C 的 C_2H_4 体积分数随反应温度升高而增加；当反应温度大于 $450^\circ C$ 时，其 C_2H_4 体积分数随反应温度升高而减小； C_2H_6 体积分数随反应温度升高而增加。

图 5 为热裂化和催化裂化反应生成的干气组成 CH_4 体积分数随反应温度的变化。在相同的反应温度下，热裂化反应的 CH_4 体积分数明显高于 FCC 反应。当反应温度为 $525^\circ C$ 时，热裂化反应 CH_4 体积分数为相同反应温度下催化剂 A 的 CH_4 体积分数的 1.6 倍，为催化剂 C 的 CH_4 体积分数的 5.1 倍。如前所述，当反应温度大于 $500^\circ C$ 时，FCC 汽油重馏分热裂化反应已有所发生，因此在分析催化裂化反应生成的干气 CH_4 体积分数变化规律时，应当考虑热裂化参与对其产生的影响。当反应温度为 $525^\circ C$ 时，催化剂 A 的 CH_4 体积分数为 30.17%，比 $500^\circ C$

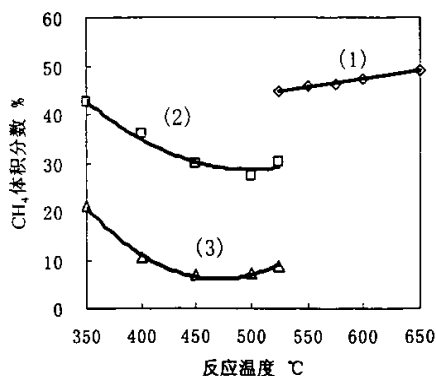


图 5 CH_4 体积分数随反应温度的变化

(1) 惰性石英砂 (2) 催化剂 A (3) 催化剂 C

$^\circ C$ 时的 CH_4 体积分数高出 3.00 个百分点；当反应温度为 $525^\circ C$ 时，催化剂 C 的 CH_4 体积分数为 8.87%， $500^\circ C$ 时 CH_4 体积分数为 7.16%，两者相差 1.71 个百分点。上述数据表明：1) 当反应温度大于 $500^\circ C$ 时，热裂化反应参与已经对催化裂化反应生成的干气 CH_4 体积分数的产生影响；2) 催化剂 C 来自于单分子裂化

的干气 $n_{\text{dry gas}}$ 值较高, 催化剂 C 的 CH_4 体积分数变化幅度小于催化剂 A; 3) 催化剂 C 的 CH_4 体积分数本身偏低, 热裂化反应参与对催化剂 C 的 CH_4 体积分数影响则更大。

上述分析表明, 当 FCC 汽油重馏分在酸性催化剂上反应时, 源自于单分子裂化反应 CH_4 体积分数随反应温度的升高而减小, 而在惰性石英砂上反应产生的 CH_4 体积分数随反应温度的升高而增加, 由此推测反应机理不同, CH_4 体积分数随反应温度变化的规律是完全不同。

图 6 为热裂化和催化裂化反应生成的干气组成 H_2 体积分数随反应温度的变化情况。如图 6 所示, 在相同的反应温度下热裂化反应的 H_2 体积分数明显高于 FCC 反应, 但由于 H_2 不是热裂化反应干气的主要组成, 因此热裂化反应对催化裂化反应生成的干气 H_2 体积分数的变化的影响较小, 这具体表现在催化剂 A 的 H_2 体积分数极小值温度为 550°C , 而 CH_4 体积分数极小值温度为 500°C , 两者相差 50°C 。其次, 烯烃芳构化反应对催化剂 C 的 H_2 体积分数影响较大, 如当反应温度为 450°C 时, 催化剂 C 的 H_2 体积分数为 17.99%; 当反应温度为 500°C 和 525°C 时, H_2 体积分数分别增加到 23.77% 和 29.10%。当反应温度为 450°C 时, 其汽油的芳烃质量分数比 FCC 汽油重馏分增加了 2.24 个百分点, 当反应温度为 500°C 和 525°C 时, 汽油中芳烃质量分数分别增加了 3.36 个百分点和 3.38 个百分点, 相比于 450°C 时则分别增加了 1.12 个百分点和 1.14 个百分点, 汽油的芳烃质量分数变化与干气 H_2 体积分数变化是相关的, 可见单分子裂化反应, 热裂化反应和烯烃芳构化反应等主要反应均可以影响 H_2 体积分数的变化。

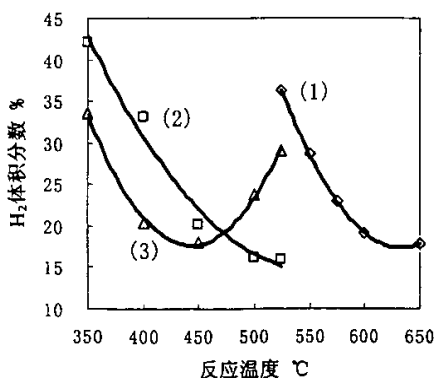


图 6 H_2 体积分数随反应温度的变化

(1) 惰性石英砂 (2) 催化剂 A (3) 催化剂 C

上述数据分析表明, 当 FCC 汽油重馏分在酸性催化剂上反应时, 源自于单分子裂化反应 H_2 体积分数随反应温度的升高而减小; 在惰性石英砂上反应时, 热裂化反应的 H_2 体积分数随反应温度的升高而减小, 可见两种不同反应机理在反应温度对 H_2 生成的影响上的作用却是一致的。

图 7 为热裂化和催化裂化反应生成的干气组成 C_2H_4 体积分数随反应温度的变化情况。如图 7 所示, 在相同的反应温度下, 催化剂 C 的 C_2H_4 体积分数明显大于催化剂 A, 催化剂 A 的 C_2H_4 体积分数又远大于热裂化。如当反应温度为 $450^\circ C$ 时, 催化剂 C 的 C_2H_4 体积分数为 71.84%, 催化剂 A 的 C_2H_4 体积分数为 42.64%, 两者相差 29.20 个百分点; 当反应温度为 $525^\circ C$ 时, 催化剂 A 的 C_2H_4 体积分数为 45.16%, 热裂化 C_2H_4 体积分数仅为 11.02%, 两者相差 34.14 个百分点。上述数据说明: 1) 催化裂化反应比热裂化反应更容易生成 C_2H_4 , 高选择性的 C_2H_4 不可能源自热裂化反应; 2) 催化剂 C 比催化剂 A 更容易生成 C_2H_4 , 分子筛类型对 C_2H_4 的生成有很大影响。3) 在较低的反应温度下, 催化裂化反应的 C_2H_4 体积分数偏低, 对此合理的解释则是低反应温度时烯烃发生了的齐聚反应 [74,75,76], 即 C_2H_4 的齐聚反应使 C_2H_4 体积分数减小。反应温度对 C_2H_4 的齐聚反应的影响很明显, 当反应温度大于 $400^\circ C$ 时, C_2H_4 齐聚反应会大大减少, 此时 C_2H_4 体积分数则明显增加, 如图 7 所示。当反应温度小于 $400^\circ C$ 时, 液化气 C_4H_8 体积分数异常偏高, 说明 C_2H_4 的齐聚反应产物主要为 C_4H_8 。

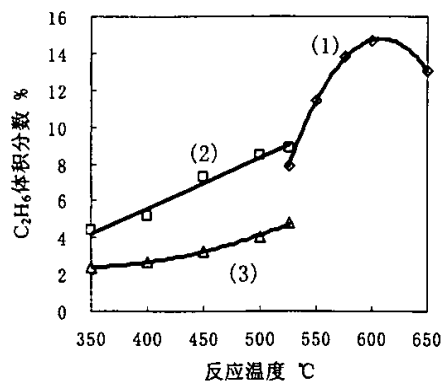
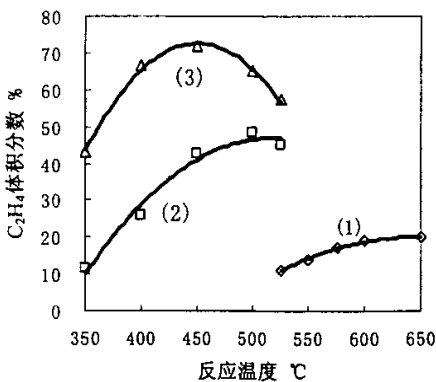


图 7 C_2H_4 体积分数随反应温度的变化

图 8 C_2H_6 体积分数随反应温度的变化

(1) 惰性石英砂 (2) 催化剂 A (3) 催化剂 C

上述分析表明, 如考虑 C_2H_4 齐聚反应的影响, FCC 汽油重馏分在酸性催化剂上反应时, C_2H_4 体积分数随反应温度的升高而减小, 而在惰性石英砂上反应

产生的 C_2H_4 体积分数随反应温度的升高而增加。可见，反应机理不同， C_2H_4 体积分数随反应温度变化的规律也完全不同。

图 8 为热裂化和催化裂化反应生成的干气组成 C_2H_6 体积分数随反应温度的变化情况。如图 8 所示，催化剂 A 的 C_2H_6 体积分数明显高于催化剂 C 的 C_2H_6 体积分数，前者大约为后者的两倍。催化裂化反应的 C_2H_6 体积分数均趋向增加，说明高温有利于单分子裂化反应产生 C_2H_6 。热裂化 C_2H_6 体积分数基本趋向增加，但当反应温度大于 $600^\circ C$ 时，部分 C_2H_6 将进一步参与热裂化反应，结果使 C_2H_6 体积分数减小， C_2H_4 体积分数增加。

3.3.2 热裂化和高温时催化裂化反应的干气组成

随着反应温度的升高，FCC 汽油重馏分在酸性催化剂上反应的过程中，热裂化反应逐渐明显，当反应温度大于 $525^\circ C$ 时，热裂化反应已经对单分子裂化的干气组成的变化规律产生影响。图 9-12 描述催化裂化和热裂化共同作用下，其干气组成随反应温度的变化情况。

如图 9 所示，当反应温度大于 $525^\circ C$ 时，FCC 汽油重馏分在酸性催化剂上生成的 CH_4 体积分数随反应温度升高而呈线性增加，并且增加的速率几乎相同；催化剂 A 的 CH_4 体积分数明显高于催化剂 C 的 CH_4 体积分数。如图 9 所示，当

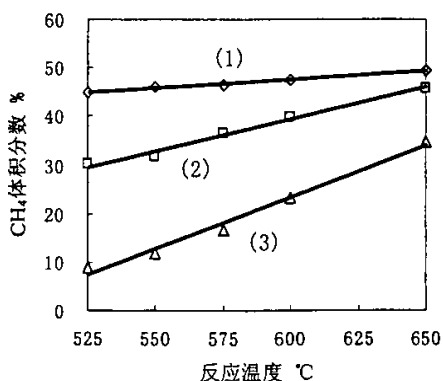


图 9 CH_4 体积分数随反应温度的变化

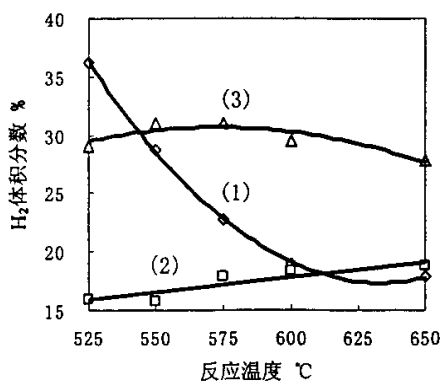


图 10 H_2 体积分数随反应温度的变化

(1) 惰性石英砂 (2) 催化剂 A (3) 催化剂 C

反应温度大于 $525^\circ C$ 时，FCC 汽油重馏分在催化剂 A 上反应生成的 H_2 体积分数随反应温度升高而几乎呈线性增加；在催化剂 C 上反应时，其 H_2 体积分数随反应温度升高呈先增加后减小的变化趋势，但其值基本保持 30.0% 左右，变化幅度

不大；催化剂 C 的 H_2 体积分数明显比催化剂 A 的 H_2 体积分数高。

当反应温度大于 525°C 时，FCC 汽油重馏分在酸性催化剂上生成的 C_2H_4 体积分数随反应温度升高而几乎呈线性减小，并且减小的速率几乎相同；而在惰性石英砂上反应时，其 C_2H_4 体积分数随反应温度升高而增加，两者具有明显的差别；催化剂 C 的 C_2H_4 体积分数大于催化剂 A 的 C_2H_4 体积分数，如图 11 所示。

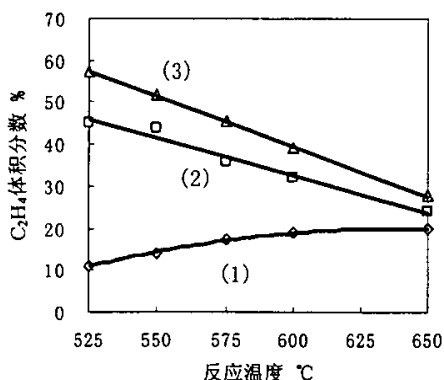


图 11 C_2H_4 体积分数随反应温度的变化

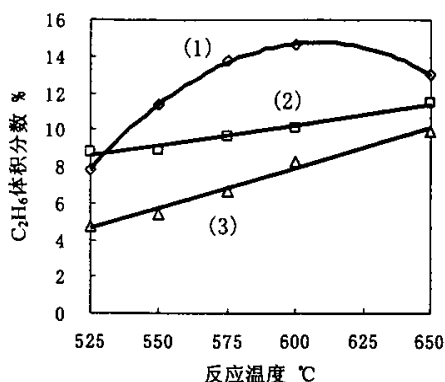


图 12 C_2H_6 体积分数随反应温度的变化

(1) 惰性石英砂 (2) 催化剂 A (3) 催化剂 C

当反应温度大于 525°C 时，FCC 汽油重馏分在酸性催化剂上生成的 C_2H_6 体积分数随反应温度升高而几乎呈线性增加，但增加的速率低于热裂化反应；催化剂 A 的 C_2H_6 体积分数明显比催化剂 C 的 C_2H_6 体积分数高，如图 12 所示。

上述表明，高温时催化裂化的干气组成变化规律与低温时催化裂化的干气组成变化规律具有较大差别。当反应温度大于 525°C 时， CH_4 和 H_2 体积分数随反应温度升高而增加，而反应温度小于 525°C 时， CH_4 和 H_2 体积分数随反应温度升高而减小。可见，热裂化反应对 CH_4 体积分数的变化具有明显的影响，这说明当反应温度大于 525°C 时， CH_4 大部分来自于热裂化反应；热裂化反应对 H_2 体积分数的变化影响甚小，这说明 H_2 不是主要来自于热裂化反应。 C_2H_4 体积分数的变化无论是反应温度大于 525°C ，还是反应温度小于 525°C ，均是随反应温度升高而减小，这进一步说明 C_2H_4 主要来自于催化裂化反应。

FCC 汽油重馏分在催化剂 A 上反应生成的干气，其组分体积分数随反应温度升高而越来越接近于热裂化反应干气的组成。当反应温度为 650°C 时，其 H_2 ， CH_4 ， C_2H_6 ， C_2H_4 体积分数分别为 18.74%，45.82%，11.47% 和 23.97%，与惰性石英砂反应生成的 H_2 ， CH_4 ， C_2H_6 ， C_2H_4 体积分数分别为 17.83%，49.25%，13.03%

和 19.89%，可以看出两者已十分接近。而 FCC 汽油重馏分在催化剂 C 上反应生成的干气，如反应温度为 650℃ 时，其干气组分 H_2 、 CH_4 、 C_2H_6 、 C_2H_4 体积分数分别为 27.79%，34.51%，9.94% 和 27.76%，与热裂化干气组成数据相比具有较明显的差别。这进一步说明当反应温度大于 600℃ 时，FCC 汽油重馏分在催化剂 A 上反应生成的干气，其 $\eta_{dry\ gas}$ 更小，而在催化剂 C 上反应生成的干气，其 $\eta_{dry\ gas}$ 较大，即部分干气依然来自于烷烃的单分子裂化反应。

3.3.3 热裂化反应干气的生成途径

热裂化干气的主要组分是 CH_4 ，其次为 H_2 ，然后依次为 C_2H_4 和 C_2H_6 。上述气体产物特征可以用以下反应机理给与解释：1) 异构烷烃的初始反应为 C-H 键或 C-C 键均裂生成自由基，主要为 $C_3\sim C_5$ 自由基；2) $C_3\sim C_5$ 自由基进一步 β 断裂产生甲基或氢自由基，自身则相应转变为丙烯和 $i-C_4H_8$ ；3) 甲基或氢自由基与异构烷烃取代反应（氢转移反应），前者取代产物分别为 H_2 、 CH_4 ，异构烷烃则生成更大自由基，并开始链增长反应。通过上述反应机理， CH_4 、 H_2 和 C_3H_6 、 $i-C_4H_8$ 几乎是等量生成的。实验结果也大致如此，反应温度低于 575℃ 时干气和液化气的收率几乎同速增加，并且各温度下 $\varphi(CH_4)/\varphi(C_3H_6)$ 的比值大致在 0.8 左右，Buekens^[77] 实验现象也与此一致。

以上自由基的产生以及主要反应，以 $i-C_4H_{10}$ 为例作一说明。如图 13 所示，反应温度越低，反应 2 和 5 发生几率越高， H_2 体积分数就高。反应温度越高，反应 1 和 6 发生的几率越高， CH_4 体积分数就高，因此当反应温度大于 525℃ 时， CH_4 与 H_2 体积分数的差距越大。对于异构烷烃来说，反应 1 容易发生，因此其热裂化反应干气 CH_4 为主要组分。

烯烃的热裂化反应途径：烯烃与自由基可发生加成反应而产生新自由基^[78]，新自由基 β 断裂而产生甲基或氢自由基；加成反应可以使自由基碳链增长，自由基链越长越容易发生异构反应，导致产生较多的 2-自由基；因此烯烃反应途径与异构烷烃基本类似，如生成甲基或氢自由基及异构自由基等自由基较多。与异构烷烃热裂化的不同之处在于：烯烃的 C-H 键或 C-C 键可均裂生成中间产物--烯丙基自由基，烯丙基自由基进一步反应可以产生丁二烯和戊二烯，可见烯烃热裂化将产生二烯产物。与异构烷烃和烯烃相比，正构烷烃的热裂化反应途径则主要是自由基 β 断裂生成 C_2H_4 和 C_3 、 C_4 等 α 位烯烃，故正构烷烃的热裂化气体产物中

C_2H_4 和 $n-C_4H_8$ 体积分数高而 CH_4 和 H_2 体积分数偏低。

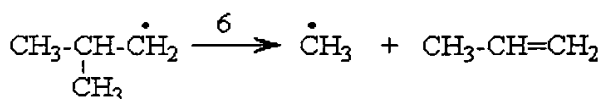
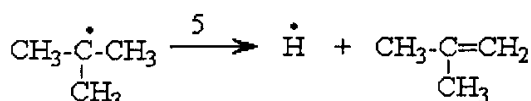
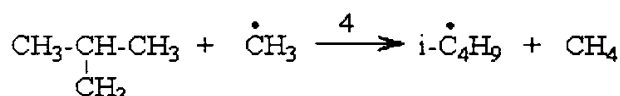
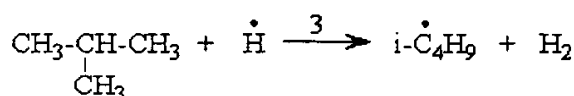
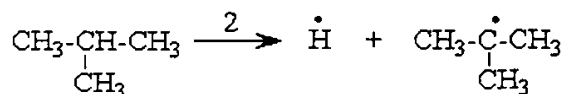
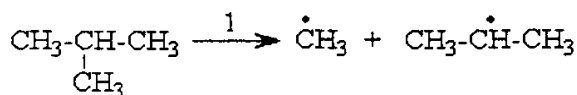


图 13 $i-C_4H_{10}$ 及其自由基主要反应

热裂化反应 H_2 生成大致有以下几种途径：1) 烯烃双键 α 位碳原子 C-H 键均裂产生氢自由基（氢原子），氢自由基取代后产生 H_2 ；烯烃热裂化中间产物烯丙基自由基脱氢生成 H_2 ；2) 异构烷烃叔碳位上 C-H 键的键能最低，容易发生均裂产生氢自由基或被其它自由基取代产生异构自由基，异构自由基可进一步发生 C-H 键均裂而产生氢自由基，产生的氢自由基取代后产生 H_2 ；3) 其它烃类，如正构烷烃，环烷甚至芳烃在热裂化反应过程中也可产生氢自由基，进而生成 H_2 ；如乙基自由基的 C-H 键均裂。4) 芳烃脱氢及缩合和烯烃脱氢、合成和芳构化等反应生成 H_2 。可见 H_2 的生成途径较多，但其主要来自于氢自由基取代反应，部分 H_2 来自烯丙基自由基和烃类的脱氢反应，对此 Wu Guozhong^[22, 79]进行过类似的讨论。烃类的热裂化反应能够生成一定浓度的氢自由基。与正构烷烃相比，烯

烃和/或异构烷烃则可以产生更多氢自由基，因此烯烃和/或异构烷烃热裂化气体中 H_2 质量分数高。

3.4 热裂化和催化裂化反应的液化气收率

3.4.1 热裂化反应的液化气收率

FCC 汽油重馏分在惰性石英砂上反应（简称热裂化的，以下同）的液化气收率列于表 7。表 7 数据显示：当反应温度低于 $525^{\circ}C$ 时，热裂化反应的液化气收率接近于 0，即 FCC 汽油重馏分几乎不参与热裂化反应。当反应温度大于 $525^{\circ}C$ 时，随反应温度升高，热裂化反应的液化气收率明显增加，当反应温度为 $600^{\circ}C$ 时其值为 2.78%。

当反应温度小于 $575^{\circ}C$ 时，热裂化的液化气收率略高于相同反应温度下的干气收率，而当反应温度大于 $575^{\circ}C$ 时，液化气收率明显低于相同反应温度下的干气收率，这说明当反应温度大于 $575^{\circ}C$ 时，液化气组分将进一步转化为干气组分，也就是说在高反应温度下，FCC 汽油重馏分在惰性石英砂上热裂化反应的主要气体产物为干气，而不是液化气。

3.4.2 催化裂化反应的液化气收率

FCC 汽油重馏分在催化剂 A 上反应（简称催化剂 A 的，以下同）的液化气收率列于表 8，FCC 汽油重馏分在催化剂 C 上反应（简称催化剂 C 的，以下同）的液化气收率列于表 9。表中数据显示：液化气收率随反应温度升高而增加。当反应温度低于 $525^{\circ}C$ 时，FCC 汽油重馏分催化裂化反应已明显生成液化气组分，当反应温度为 $500^{\circ}C$ 时，催化剂 A 的液化气收率为 5.02%，催化剂 C 的液化气收率为 6.27%。FCC 汽油重馏分催化裂化的液化气收率明显大于相同反应温度下干气收率，说明催化裂化反应更容易产生液化气组分，而热裂化则容易产生干气组分，可见两种反应机理的主要气体产物具有明显的区别。此外，对比 FCC 汽油重馏分在催化剂 A 和催化剂 C 上液化气收率随反应温度的变化发现，当反应温度小于 $550^{\circ}C$ 时，催化剂 A 的液化气收率低于同温下催化剂 C 的液化气收率，而当反应温度大于 $550^{\circ}C$ 时，催化剂 A 的液化气收率却高于同温下催化剂 C 的液化气收率，这说明当反应温度大于 $550^{\circ}C$ 时，液化气组分可以在择型分子筛催化剂上进一步转化为干气组分。

当反应温度为 350℃时, FCC 汽油重馏分在催化剂 A 上反应生成的液化气收率为 0.07%, 随着反应温度升高液化气收率逐渐增加, 当反应温度为 400℃和 450℃时, 其液化气收率分别为 0.19%和 1.77%, 说明在较低的反应温度下, FCC 汽油重馏分也可以进行催化裂化反应。当反应温度低于 500℃时, FCC 汽油重馏分热裂化反应的液化气收率不大于 0.01%, 由此可以推测, 当反应温度低于 500℃时, FCC 汽油重馏分在酸性催化剂上反应生成的液化气 100%由催化裂化反应所致。

FCC 汽油重馏分在催化剂 C 上反应的结果与催化剂 A 相类似。当反应温度为 350℃时, 液化气收率为 0.22%, 约为催化剂 A 的 5 倍; 当反应温度为 400℃和 450℃时, 液化气收率分别增加到 1.64%和 3.70%, 分别为催化剂 A 的 8.6 和 2.1 倍。可见在较低的反应温度下, FCC 汽油重馏分催化裂化可以产生液化气, 尤其在催化剂 C 上。

为方便下面叙述, 做以下两个定义。

(1) 液化气收率之比:

R_{LPG} = 催化裂化反应液化气收率 / 单纯热裂化反应液化气收率。

(2) 催化裂化反应对液化气的贡献:

$$\eta_{LPG} = (R_{LPG} - 1) / R_{LPG} \times 100\%$$

由 η_{LPG} 可知, 催化裂化反应时热裂化反应对液化气的贡献为 $100 - \eta_{LPG}$ 。

当反应温度为 500℃时, FCC 汽油重馏分在催化剂 A 和催化剂 C 上反应生成的液化气收率分别为 5.02%和 6.27%, FCC 汽油重馏分在惰性石英砂上反应生成的液化气收率为 0.007%, 由以上液化气收率可计算 R_{LPG} 分别为 717 和 896; 当反应温度为 525℃时, R_{LPG} 分别减小为 76.44 和 83.56。根据以上 R_{LPG} 可以大致估算出催化裂化反应对液化气的贡献大小: 即当反应温度为 500℃时, η_{LPG} 分别为 99.86%和 99.89%, 即 FCC 汽油重馏分在催化剂 A 和催化剂 C 上反应生成的液化气几乎 100%来自于催化裂化反应; 当反应温度为 525℃时, η_{LPG} 分别为 98.70%和 98.80%, 即在催化剂 A 和催化剂 C 上反应生成的液化气几乎 99%来自于催化裂化反应。

当反应温度为 550℃时, 催化剂 A 的 R_{LPG} 为 17.43, 其 η_{LPG} 为 94.26%。当反应温度升至 575℃和 600℃时, 催化剂 A 的 R_{LPG} 分别降至 6.97 和 4.74, 其 η_{LPG} 分别减小为 85.66%和 78.91%。当反应温度为 650℃时, 催化剂 A 的 R_{LPG} 减

小到 2.58, 其 η_{LPG} 仍大于 60%, 这表明当反应温度大于 600℃时, FCC 汽油重馏分在催化剂 A 上反应生成的液化气, 60%以上仍由催化裂化反应所造成。

当反应温度为 550℃时, 催化剂 C 的 R_{LPG} 为 17.06, 其 η_{LPG} 为 94.14%。当反应温度升至 575℃和 600℃时, 催化剂 C 的 R_{LPG} 分别减小为 6.69 和 4.24, 其 η_{LPG} 分别减小为 85.06%和 76.42%。当反应温度为 650℃时, 催化剂 C 的 R_{LPG} 减小到 2.39, 其 η_{LPG} 减小为 58.11%。

以上分析说明, 当反应温度小于 550℃时, FCC 汽油重馏分在酸性催化剂上反应时, 大于 94%的液化气由催化裂化反应所造成; 当反应温度为 600℃时, 其 η_{LPG} 接近 80%, 可见其液化气的生成仍以催化裂化反应为主, 因此研究催化裂化反应液化气组分变化规律的适宜反应温度为不大于 550℃。

3.5 热裂化和催化裂化反应的液化气组成

3.5.1 热裂化反应的液化气组成

表 15 为热裂化反应液化气组成随反应温度的变化。由表 15 的液化气组成可以看出, 热裂化反应液化气(简称热裂化的, 以下同)的主要组分为 C_3H_6 、 $i\text{-C}_4\text{H}_8$ 和 C_3H_8 , 如当反应温度 600℃时, C_3H_6 、 $i\text{-C}_4\text{H}_8$ 和 C_3H_8 的体积分数分别为 56.03%, 14.56%和 8.63%。当反应温度小于 600℃时, 热裂化 C_3H_6 体积分数随反应温度增加而减小, 当反应温度大于 600℃时, C_3H_6 体积分数随反应温度增加而增加, 即 600℃时 C_3H_6 体积分数出现极小值。 $i\text{-C}_4\text{H}_8$ 体积分数随反应温度变化与 C_3H_6 相反, 当反应温度小于 575℃时, $i\text{-C}_4\text{H}_8$ 体积分数随反应温度增加而增加, 当反应温度大于 575℃时 $i\text{-C}_4\text{H}_8$ 体积分数随反应温度增加而减小, 即 575℃时 $i\text{-C}_4\text{H}_8$ 体积分数出现极大值。

表 15 热裂化反应液化气组成随反应温度变化

反应温度 / ℃	体积分数, %						
	C_3H_8	C_3H_6	$i\text{-C}_4\text{H}_{10}$	$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$	$i\text{-C}_4\text{H}_8$	$n\text{-C}_4\text{H}_8$	C_4H_6
525	4.04	63.71	5.62	—	15.11	4.04	0.17
550	6.02	58.26	4.83	0.39	15.78	4.77	0.56
575	6.13	57.58	3.24	0.41	16.24	5.36	0.79
600	8.63	56.03	2.81	0.56	14.56	5.28	1.79
650	8.65	57.73	1.36	0.45	13.35	5.03	4.01
700	7.59	60.87	1.01	0.38	13.21	4.24	4.93

热裂化反应 C_3H_8 体积分数随反应温度增加而增加，但当反应温度大于 650°C 时， C_3H_8 体积分数减小，说明高温下 C_3H_8 也可能进一步参与热裂化反应； $i\text{-}C_4H_{10}$ 体积分数随反应温度增加而明显减小。当反应温度为 525°C 时， $i\text{-}C_4H_{10}$ 体积分数为 5.62% ， 600°C 时 $i\text{-}C_4H_{10}$ 体积分数减小为 2.81% ，两者相差 50% 。可见与 C_3H_8 相比，说明 $i\text{-}C_4H_{10}$ 参与热裂化反应几率更大，即 $i\text{-}C_4H_{10}$ 更容易参与热裂化反应。

$n\text{-}C_4H_8$ 体积分数随反应温度变化与 $i\text{-}C_4H_8$ 相同，这进一步说明了较高的反应温度对产生 C_4H_8 有利，但过高的反应温度也可以使 C_4H_8 进一步热裂化为 C_3H_6 和其它小分子。 C_4H_6 体积分数随反应温度的增加而增加，当反应温度低于 600°C 时其体积分数不大于 1.0% ， 700°C 时其体积分数增加为 4.93% ，可见丁二烯是典型的高温热裂化产物。

3.5.2 催化裂化反应的液化气组成

表 16 为催化剂 A 的液化气组成随反应温度的变化。表 16 数据显示，FCC 汽油重馏分在催化剂 A 上反应生成（简称催化剂 A 的，下同）的液化气主要组分为 C_3H_6 、 $i\text{-}C_4H_{10}$ 和 C_3H_8 ，如反应温度 500°C 时， C_3H_6 、 $i\text{-}C_4H_{10}$ 和 C_3H_8 的体积分数分别为 36.90% ， 34.48% 和 12.35% 。当反应温度小于 500°C 时，催化剂 A 的 C_3H_6 体积分数随反应温度增加而减小，当反应温度大于 500°C 时， C_3H_6 体

表 16 在催化剂 A 上催化裂化反应液化气组成随反应温度变化

反应温度 / $^\circ\text{C}$	体积分数, %						
	C_3H_8	C_3H_6	$i\text{-}C_4H_{10}$	$n\text{-}C_4H_{10}$	$i\text{-}C_4H_8$	$n\text{-}C_4H_8$	C_4H_6
350	4.51	55.92	25.82	1.01	4.96	2.03	0.00
400	8.98	49.43	28.38	2.00	4.35	1.89	0.00
450	11.85	39.05	33.48	3.44	4.11	2.18	0.00
500	12.35	36.90	34.48	4.21	3.04	2.55	0.00
525	12.90	37.20	32.03	4.30	3.83	2.95	0.00
550	13.11	38.91	29.10	4.36	4.11	3.07	0.01
575	13.36	39.45	28.02	4.50	4.55	3.11	0.01
600	14.38	41.03	24.27	4.31	4.79	3.41	0.02
650	14.50	46.42	18.08	3.61	5.48	3.74	0.05

积分数随反应温度增加而增加，即在 500°C 时 C_3H_6 体积分数出现极小值。 $i\text{-}C_4H_{10}$ 体积分数随反应温度变化与 C_3H_6 相反，当反应温度小于 500°C 时， $i\text{-}C_4H_{10}$ 体积分数随反应温度增加而增加，当反应温度大于 500°C 时， $i\text{-}C_4H_{10}$ 体积分数随反应

温度增加而减小, 即 500℃时 $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 体积分数出现极大值。

$i\text{-C}_4\text{H}_8$ 体积分数随反应温度的变化与 C_3H_6 相同, 即当反应温度小于 500℃时, $i\text{-C}_4\text{H}_8$ 体积分数随反应温度增加而减小, 当反应温度大于 500℃时 $i\text{-C}_4\text{H}_8$ 体积分数随反应温度增加而增加, 500℃时 $i\text{-C}_4\text{H}_8$ 体积分数出现极小值。当反应温度为 350℃时, $n\text{-C}_4\text{H}_8$ 体积分数为 2.03%; 当反应温度为 400℃时 $n\text{-C}_4\text{H}_8$ 体积分数为 1.89%, 当反应温度大于 400℃时, $n\text{-C}_4\text{H}_8$ 体积分数则随反应温度增加而增加。当反应温度为 350℃时, $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 体积分数为 1.01%; 当反应温度为 500℃时, $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 体积分数为 4.21%, 可见催化剂 A 的 $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 体积分数随反应温度升高而增加, 但当反应温度大于 575℃时, $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 体积分数开始减小, 说明 $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 在高温下可以进一步参与热裂化或催化裂化反应。

表 17 为催化剂 C 的液化气组成随反应温度的变化。表 17 数据显示, FCC 汽油重馏分在催化剂 C 上反应生成 (简称催化剂 C 的, 以下同) 的液化气主要组分为 C_3H_6 、 $i\text{-C}_4\text{H}_8$ 、 $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 和 C_3H_8 , 当反应温度为 300℃时, 其各自体积分数分别为 55.46%, 14.52%, 9.23%和 5.00%, 与 350℃时的相比, 上述组分体积分数的比值分别为 0.86, 0.96, 1.96 和 1.37, 说明当反应温度为 300℃时烷烃体积分数较高而烯烃的体积分数较低。

表 17 在催化剂 C 上催化裂化反应液化气组成随反应温度变化

反应温度 / ℃	体积分数, %						
	C_3H_8	C_3H_6	$i\text{-C}_4\text{H}_{10}$	$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$	$i\text{-C}_4\text{H}_8$	$n\text{-C}_4\text{H}_8$	C_4H_6
300	5.00	55.46	9.23	1.90	14.52	3.39	0.00
350	3.66	64.74	4.72	0.80	15.12	2.70	0.00
400	6.86	57.06	5.63	1.50	16.38	3.24	0.00
450	8.70	55.08	5.79	1.87	14.93	3.67	0.00
500	9.13	56.29	5.24	2.01	13.16	3.99	0.00
525	8.84	60.32	4.06	1.68	11.78	3.93	0.00
550	8.28	61.38	3.65	1.62	11.28	4.12	0.00
575	8.39	62.30	3.35	1.60	10.74	4.18	0.00
600	8.67	62.82	2.98	1.60	10.27	4.24	0.00
650	9.48	64.56	1.99	1.33	9.11	4.71	0.12

当反应温度大于 300℃时, 催化剂 C 的液化气主要组分为 C_3H_6 、 $i\text{-C}_4\text{H}_8$ 和 C_3H_8 , 500℃时 C_3H_6 、 $i\text{-C}_4\text{H}_8$ 和 C_3H_8 的体积分数分别为 56.29%, 13.16%和 9.13%。当反应温度小于 450℃时, C_3H_6 体积分数随反应温度增加而减小, 当反应温度大于 450℃时 C_3H_6 体积分数随反应温度增加而增加, 即 450℃时 C_3H_6 体积分数出

现极小值，而 $i\text{-C}_4\text{H}_8$ 体积分数随反应温度变化则与 C_3H_6 相反，当反应温度小于 400°C 时， $i\text{-C}_4\text{H}_8$ 体积分数随反应温度增加而增加，当反应温度大于 400°C 时， $i\text{-C}_4\text{H}_8$ 体积分数随反应温度增加而减小，即 400°C 时 $i\text{-C}_4\text{H}_8$ 体积分数出现极大值。由此推测低反应温度下 C_3H_6 选择性较高，而较高的反应温度更有利于 $i\text{-C}_4\text{H}_8$ 的产生，当反应温度接近或大于 400°C ， $i\text{-C}_4\text{H}_8$ 就可能进一步裂化为 C_3H_6 和其它小分子。

当反应温度小于 500°C 时，催化剂 C 的 C_3H_8 体积分数随反应温度的增加而增加，当反应温度在 500°C - 550°C 范围内时，其 C_3H_8 体积分数随反应温度的增加而减小，当反应温度大于 550°C 时，催化剂 C 的 C_3H_8 体积分数又随反应温度的增加而增加，可见催化剂 C 的 C_3H_8 体积分数变化趋势比催化剂 A 复杂，说明有更多的因素影响其 C_3H_8 的生成。当反应温度小于 450°C 时， $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 体积分数随反应温度增加而增加，大于 450°C 时 $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 体积分数随反应温度增加而减小。

催化剂 C 的 $n\text{-C}_4\text{H}_8$ 体积分数随反应温度变化与 $i\text{-C}_4\text{H}_8$ 相反，即 $n\text{-C}_4\text{H}_8$ 体积分数随反应温度升高而增加。催化剂 C 的 C_4H_6 体积分数几乎为零，说明丁二烯是典型的高温热裂化产物。

3.5.3 热裂化和催化裂化液化气组成的比较

图 14 和图 15 显示，热裂化 C_3H_6 的体积分数明显高于催化剂 A，如当反应温度为 525 和 550°C 时，热裂化 C_3H_6 体积分数分别为 63.71% 和 58.26% ，而催化

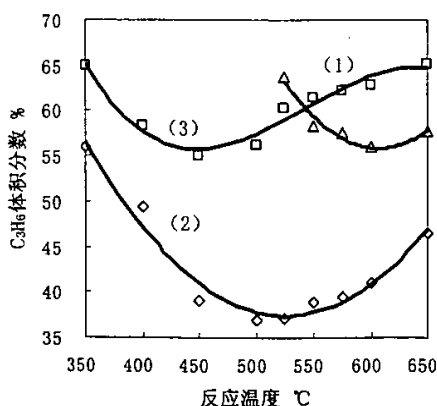


图 14 C_3H_6 体积分数随反应温度的变化

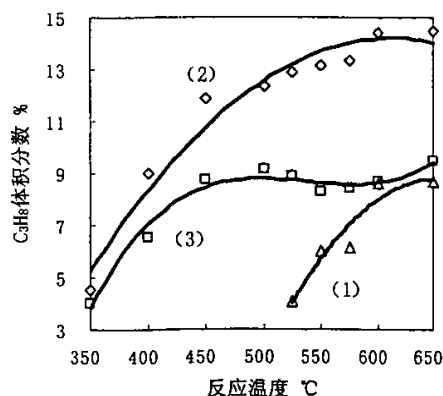


图 15 C_3H_8 体积分数随反应温度的变化

(1) 惰性石英砂; (2) 催化剂 A, MAT62; (3) 催化剂 C, MAT46。

剂 A 的 C_3H_6 体积分数仅为 37.20% 和 38.91%；而 C_3H_8 的选择性与之相反，催化剂 A 的 C_3H_8 体积分数明显高于热裂化 C_3H_8 的体积分数，其值一般为同反应温度下热裂化的 2~3 倍。

图 16 和图 17 显示，热裂化和催化剂 A 之间最大的区别在于液化气 $i-C_4H_{10}$ 和 $i-C_4H_8$ 。催化剂 A 的 $i-C_4H_{10}$ 体积分数明显大于相同反应温度下热裂化，而热裂化 $i-C_4H_8$ 体积分数明显大于相同反应温度下催化剂 A。当反应温度 550℃ 时，催化剂 A 的 $i-C_4H_{10}$ 体积分数为 29.10%，热裂化 $i-C_4H_{10}$ 体积分数仅为 4.83%；催化剂 A 的 $i-C_4H_8$ 体积分数仅为 4.11%，热裂化 $i-C_4H_8$ 体积分数高达 15.78%，说明在催化剂 A 上， $i-C_4H_8$ 通过氢转移反应而生成 $i-C_4H_{10}$ 。催化剂 A 的 $n-C_4H_{10}$ 体积分数明显高于同温下的热裂化，当反应温度 575℃ 时，催化剂 A 的 $n-C_4H_{10}$ 体积分数为 4.50%，而热裂化 $n-C_4H_{10}$ 体积分数仅为 0.41%，两者相差了 10 倍。

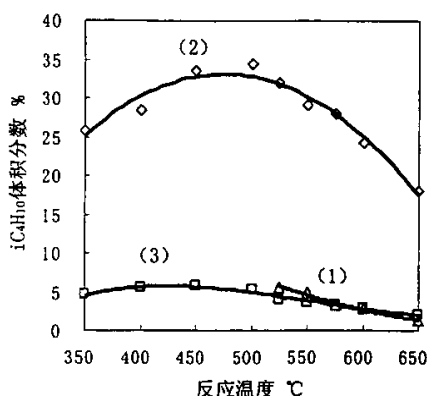
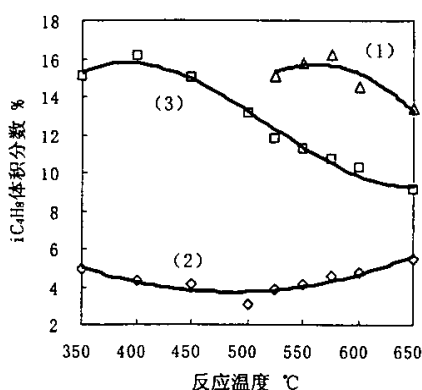


图 16 $i-C_4H_8$ 体积分数随反应温度的变化 图 17 $i-C_4H_{10}$ 体积分数随反应温度的变化

(1) 惰性石英砂；(2) 催化剂 A, MAT62；(3) 催化剂 C, MAT46。

催化剂 C 液化气组分与热裂化的十分类似。催化剂 C 与热裂化液化气不仅具有相同的主要组分，而且各组分的体积分数也大致相同，如催化剂 C 与热裂化的 C_3H_6 和 C_3H_8 体积分数分别都在 55~65% 和 4~9% 之间， $i-C_4H_8$ 体积分数催化剂 C 在 9~16% 之间，而热裂化则在 13~16% 之间。当反应温度大于 525℃ 时，催化剂 C 与热裂化的 $i-C_4H_{10}$ 体积分数几乎相同。

催化剂 C 的 C_3H_6 体积分数明显高于催化剂 A，而 C_3H_8 体积分数则明显偏低，当反应温度为 500℃ 时，催化剂 A 的 C_3H_6 和 C_3H_8 体积分数分别为 36.90% 和 12.35%，催化剂 C 的 C_3H_6 和 C_3H_8 体积分数分别为 56.29% 和 9.13%，两者之比分别为 0.66 和 1.35。当反应温度为 550℃ 时，催化剂 C 的 C_3H_8 体积分数出现

极小值, 而催化剂 A 的 C_3H_8 体积分数随反应温度增加而持续增加, 对此较为合理的解释是在催化剂 C 上, C_3H_8 既可来自于 C_3H_6 氢转移反应, 又可来自于单分子裂化反应, 反应温度升高, 氢转移反应几率减小, 不利于 C_3H_8 的生成; 单分子裂化反应几率随反应温度升高而增大, 有利于 C_3H_8 的生成。当反应温度在 $500^{\circ}\text{C} \sim 550^{\circ}\text{C}$ 范围内时, 氢转移反应几率减小, 单分子裂化反应几率增大, 但前者影响大于后者时, 其结果是 C_3H_8 体积分数减小。

$i\text{-C}_4\text{H}_8$ 和 $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 体积分数差别更加明显, 当反应温度为 500°C 时, 催化剂 A 的 $i\text{-C}_4\text{H}_8$ 和 $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 体积分数分别为 3.04% 和 34.48%, 催化剂 C 的 $i\text{-C}_4\text{H}_8$ 和 $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 体积分数分别为 13.16% 和 5.24%, 两者之比分别为 0.23 和 6.58。

图 14-17 所示, 热裂化、催化剂 A 和催化剂 C 的液化气组分随反应温度的基本变化趋势为: C_3H_6 体积分数随反应温度升高先减小而后增加, $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 体积分数则随反应温度升高先增加而后减小, 催化剂 C 的 C_3H_8 体积分数随反应温度变化有所不同, 但是其体积分数仍然趋向增加。催化剂 A 和催化剂 C 的 $n\text{-C}_4\text{H}_8$ 体积分数随反应温度升高而增加, 热裂化与之相反; 催化剂 C 和热裂化 $i\text{-C}_4\text{H}_8$ 体积分数随反应温度升高先增加而后减小, 而催化剂 A 则与之相反。

热裂化反应和催化裂化反应, 其液化气的特征组分具有明显的差异。FCC 汽油重馏分在惰性石英砂上反应的液化气特征组分为 $i\text{-C}_4\text{H}_8$ 和 C_4H_6 , 在催化剂 A 上反应的液化气特征组分为 $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$, 在催化剂 C 上反应的液化气特征组分为 $i\text{-C}_4\text{H}_8$ 和 $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 。 C_3H_6 为热裂化反应和催化裂化反应所生成的液化气的特征组分, FCC 汽油重馏分在催化剂 C 或惰性石英砂上反应, C_3H_6 的选择性明显高于催化剂 A, C_3H_8 的选择性却与之相反。

3.6 低碳烯烃的齐聚反应

3.6.1 气体烯烃齐聚反应

低碳烯烃在较低的反应温度和酸性催化剂上容易发生齐聚反应。如前所述, 当反应温度为 350°C 和 400°C 时, 催化剂 A 的 C_2H_4 体积分数仅为 11.34% 和 25.63%, 与 500°C 时相比分别相差 36.91 个百分点和 22.62 个百分点; 同样, 当反应温度为 300°C 和 350°C 时, 催化剂 C 的 C_2H_4 体积分数仅为 40.42% 和 42.96%, 与 500°C 时相比分别相差 24.64 个百分点和 22.10 个百分点。而与此相对应的是

其液化气中 C_4H_8 体积分数却异常地偏高。当反应温度为 350°C 时, 催化剂 A 的 C_4H_8 (含顺、反异丁烯, 下同) 体积分数为 12.74%, 与 400°C 时的 11.22% 相比高出 1.52 个百分点; 同样, 当反应温度为 300°C 时, 催化剂 C 的 C_4H_8 体积分数为 29.42%, 与 350°C 时的 25.58% 相比, 高出 3.84 个百分点。上述数据说明在低反应温度和酸性催化剂上, C_2H_4 容易发生齐聚反应而生成 C_4H_8 。

C_2H_4 和 C_4H_8 的齐聚反应产物可以进一步反应生成 C_3H_6 ^[80, 81]。在较低的反应温度下 C_2H_4 可以进一步转化为 C_3H_6 和甚至 C_3 +烯烃, C_4H_8 也可以通过齐聚反应和裂化反应产生 C_3H_6 。实验数据表明, 在较低的反应温度下 C_3H_6 的体积分数较高, 这说明少量 C_3H_6 来自于低碳烯烃的齐聚反应。

3.6.2 汽油烯烃齐聚反应

烯烃的齐聚反应还表现在 FCC 汽油重馏分催化裂化反应的产物分布。表 8 为 FCC 汽油重馏分在催化剂 A 上反应的产物分布。表中数据显示, 当反应温度小于 450°C 时, FCC 汽油重馏分在催化剂 A 上反应的重油收率随温度升高而减小。当反应温度为 300, 350 和 400°C 时, 其重油收率分别为 0.37%, 0.33% 和 0.07%。当反应温度在 $450\sim 550^\circ\text{C}$ 时, 其重油收率为 0。FCC 汽油重馏分在催化剂 A 上反应的焦炭收率也随反应温度升高而减小, 当反应温度 300, 350 和 400°C 时, 其焦炭收率分别为 1.49%, 1.16% 和 0.99%; 但是, 当反应温度大于 400°C 时, 焦炭收率随反应温度升高而增加。上述数据均表明在低反应温度和酸性催化剂上, FCC 汽油重馏分中烯烃容易发生齐聚反应而生成分子量更大, 更高的组分^[82, 83]。

表 9 为 FCC 汽油重馏分在催化剂 C 上反应的产物分布。表中数据显示, 在低反应温度下, FCC 汽油重馏分在催化剂 C 上反应的重油, 焦炭等收率没有出现上述的变化, 其柴油收率的变化也很小, 可见 FCC 汽油重馏分中烯烃在催化剂 C 上仅发生少量的齐聚反应, 并且齐聚产物也几乎不生成分子量更大, 更高的组分。

进一步对比汽、柴油收率的变化可以发现, 在低反应温度下, FCC 汽油重馏分在催化剂 C 上反应, 其汽油收率明显高于在催化剂 A 上的汽油收率。当反应温度为 300°C 和 350°C 时, 在催化剂 C 上反应的汽油收率分别为 96.49% 和 96.14%, 而在催化剂 A 上反应的汽油收率为 94.03% 和 94.71%, 分别相差 2.46 个百分点和 1.43 个百分点。当反应温度在 $350\sim 650^\circ\text{C}$ 范围时, FCC 汽油重馏分

在催化剂 C 上反应, 其柴油收率在 1.60~3.00% 之间, 而在催化剂 A 上的柴油收率在 3.60~5.00% 之间, 可见在催化剂 C 上的柴油收率明显低于在催化剂 A 上的柴油收率, 这说明 FCC 汽油重馏分在催化剂 A 上反应时, 有更多的汽油烯烃齐聚为柴油馏分或其它更重馏分。

当反应温度为 300℃ 和 350℃ 时, FCC 汽油重馏分在催化剂 C 上反应的汽油收率随反应温度升高而减小, 而在催化剂 A 上的汽油收率随反应温度升高而增加, 这也说明 FCC 汽油重馏分在催化剂 A 上反应时, 反应温度升高, 其汽油烯烃齐聚反应减小, 齐聚产物如柴油等重组分收率随之减小。

以上分析表明, FCC 汽油重馏分的低碳烯烃在较低的反应温度和酸性催化剂上容易发生齐聚反应, 并且齐聚反应产物的收率因分子筛类型不同而不同, 催化剂 A 可以使汽油烯烃更多地齐聚为柴油等重馏分。

4 单分子反应和双分子反应特征产物分析

4.1 干气的产率和组成

表 18 为 FCC 汽油重馏分在催化剂 A 上反应生成的产物分布。表 18 数据显示, 干气收率随反应温度升高而增加。当反应温度为 400℃ 时, 干气收率为 0.06%; 当反应温度为 520℃ 时, 干气收率增加为 0.72%。

表 18 FCC 汽油重馏分在催化剂 A 上反应产物分布

反应温度/ ℃	质量收率, %					
	干气	液化气	汽油	柴油	重油	焦炭
400	0.06	0.60	94.74	2.23	0.00	2.37
420	0.10	1.32	94.96	2.24	0.00	1.38
440	0.16	2.43	93.96	2.32	0.00	1.13
460	0.23	3.52	92.62	2.46	0.00	1.18
480	0.35	4.74	91.10	2.53	0.00	1.27
500	0.51	6.53	88.79	2.57	0.00	1.60
520	0.72	7.95	86.53	2.70	0.00	2.10

表 19 为 FCC 汽油重馏分在催化剂 B 上反应生成的产物分布。表 19 数据显示, 干气收率随反应温度升高而增加。当反应温度为 400℃ 时, 干气收率为 0.45%; 当反应温度为 520℃ 时, 干气收率增加为 2.18%。

表 20 为 FCC 汽油重馏分在催化剂 C 上反应生成的产物分布。表 20 数据显示, 干气收率随反应温度升高而增加。当反应温度为 400℃ 时, 干气收率为 0.16%;

当反应温度为 520℃时，干气收率增加为 1.28%。

表 19 FCC 汽油重馏分在催化剂 B 上反应产物分布

反应温度/ ℃	质量收率, %					
	干气	液化气	汽油	柴油	重油	焦炭
400	0.45	4.72	90.71	1.55	0.00	2.56
420	0.56	5.16	90.34	1.54	0.00	2.40
440	0.80	6.16	89.31	1.48	0.00	2.24
460	1.06	7.49	87.99	1.45	0.00	2.01
480	1.34	8.47	86.89	1.40	0.00	1.91
500	1.65	9.13	85.69	1.57	0.00	1.96
520	2.18	10.62	83.58	1.61	0.00	2.01

表 20 FCC 汽油重馏分在催化剂 C 上反应产物分布

反应温度/ ℃	质量收率, %					
	干气	液化气	汽油	柴油	重油	焦炭
400	0.16	1.52	95.09	1.85	0.00	1.38
420	0.25	2.47	94.00	1.78	0.00	1.49
440	0.35	3.12	93.24	1.64	0.00	1.65
460	0.53	4.25	91.99	1.49	0.00	1.74
480	0.68	4.81	91.22	1.46	0.00	1.84
500	0.99	6.39	89.25	1.48	0.00	1.89
520	1.28	7.10	88.02	1.50	0.00	2.10

表 21 为 FCC 汽油重馏分在催化剂 A 上反应生成的干气组成。表 21 数据显示，当反应温度大于 420℃，其干气组成按体积分数从大到小排列次序为： $C_2H_4 > H_2 > CH_4 > C_2H_6$ 。随着反应温度升高， C_2H_4 和 C_2H_6 体积分数趋向增加， H_2 和 CH_4 体积分数则趋向减小， $\varphi(H_2)/\varphi(CH_4)$ 也趋向减小。

表 21 在催化剂 A 上干气组成随反应温度变化

反应温度, ℃	体积分数, %				$\varphi(H_2) / \varphi(CH_4)$
	H_2	CH_4	C_2H_6	C_2H_4	
400	43.81	28.31	4.88	23.01	1.5475
420	37.93	25.02	5.60	31.44	1.5160
440	33.65	22.74	6.26	37.35	1.4798
460	29.86	20.58	7.26	42.30	1.4509
480	25.31	20.42	7.68	46.59	1.2395
500	24.18	21.16	7.76	46.90	1.1427
520	22.83	23.28	7.91	45.98	0.9807

表 22 为 FCC 汽油重馏分在催化剂 C 上反应生成的干气组成。表 22 数据显

示, C_2H_4 为催化剂 C 干气的主要组分, 其组成按体积分数从大到小排列次序为: $C_2H_4 > H_2 > CH_4 > C_2H_6$ 。随着反应温度升高, C_2H_4 体积分数先增加后减小, H_2 和 CH_4 体积分数则先减小后增加, 而 C_2H_6 体积分数增加。

表 22 在催化剂 C 上干气组成随反应温度变化

反应温度, $^{\circ}C$	体积分数, %				$\varphi(H_2) / \varphi(CH_4)$
	H_2	CH_4	C_2H_6	C_2H_4	
400	20.00	9.10	2.96	67.94	2.198
420	19.67	8.05	3.04	69.24	2.443
440	19.50	7.04	3.15	70.31	2.770
460	19.33	6.60	3.39	70.68	2.929
480	21.48	6.77	3.79	67.96	3.173
500	22.89	7.21	4.03	65.88	3.175
520	24.85	8.59	4.55	62.01	2.893

表 23 为 FCC 汽油重馏分在催化剂 B 上反应生成的干气组成。表 23 数据显示, 催化剂 B 的干气组成变化是与催化剂 C 的干气组成变化是一致的。

表 23 在催化剂 B 上干气组成随反应温度变化

反应温度, $^{\circ}C$	体积分数, %				$\varphi(H_2) / \varphi(CH_4)$
	H_2	CH_4	C_2H_6	C_2H_4	
400	26.46	12.15	6.71	54.69	2.178
420	25.56	11.46	7.17	55.81	2.230
440	24.61	10.98	7.21	57.20	2.241
460	22.47	9.10	7.35	61.08	2.469
480	21.62	8.66	7.67	62.05	2.497
500	24.00	9.72	8.17	58.11	2.469
520	24.32	10.58	8.33	56.76	2.299

4.1.1 分子筛对干气的影响

表 18 和表 19 数据显示, 催化剂 B 的干气收率明显高于催化剂 A, 当反应温度 $400^{\circ}C$ 时, 催化剂 B 的干气收率为 0.45%, 而催化剂 A 的干气收率为 0.06%, 两者比值为 7.50。随着反应温度的升高, 干气收率增加, 两者比值也逐步缩小, 当反应温度 $520^{\circ}C$ 时, 催化剂 B 的干气收率增加为 2.18%, 催化剂 A 的干气收率增加为 0.72%, 两者比值减小为 3.03。这说明不同类型的分子筛, 其干气收率明显不同。反应温度越低, 两者差别越大。

表 21 和表 23 数据显示, 催化剂 B 的 C_2H_4 体积分数明显高于催化剂 A, 当

反应温度 400℃时, 催化剂 B 的 C_2H_4 体积分数为 54.69%, 而催化剂 A 的 C_2H_4 体积分数为 23.01%; 随着反应温度升高, C_2H_4 体积分数趋向增加, 当反应温度为 480℃时, C_2H_4 体积分数几乎同时出现极大值, 催化剂 B 的 C_2H_4 体积分数为 62.05%, 催化剂 A 的 C_2H_4 体积分数为 46.59%。

催化剂 B 的 CH_4 体积分数明显低于催化剂 A, 当反应温度为 400℃时, 催化剂 B 的 CH_4 体积分数仅为催化剂 A 的 45%, 并且该比值随反应温度升高而略有变化。当反应温度为 400℃时, 催化剂 B 的 H_2 体积分数明显低于催化剂 A, 但随反应温度升高, 它们之间的差值逐步减小, 当反应温度为 500℃时, 两者 H_2 体积分数几乎相同; 当反应温度为 520℃时, 催化剂 B 的 H_2 体积分数大于催化剂 A 的 H_2 体积分数。催化剂 B 的 C_2H_6 体积分数高于催化剂 A, 其变化规律与 H_2 相类似。

以上分析说明, 在催化剂 B 上反应所产生的干气收率较高, C_2H_4 体积分数较高, 而 CH_4 和 H_2 体积分数低于催化剂 A, C_2H_6 体积分数高于催化剂 A。

4.1.2 催化剂微反活性对干气的影响

表 19 和表 20 数据显示, 催化剂 B 的干气收率明显高于催化剂 C, 当反应温度 400℃时, 催化剂 B 的干气收率为 0.45%, 而催化剂 C 的干气收率为 0.16%, 两者比值为 2.81。当反应温度 500℃时, 催化剂 B 的干气收率增加为 1.65%, 而催化剂 C 的干气收率为 0.99%, 干气收率的比值减小到 1.67。可见, 催化剂微反活性高, 干气收率也高; 反应温度越低, 微反活性对干气收率影响越大。

表 22 和表 23 数据显示, 催化剂 B 的 C_2H_4 体积分数明显低于催化剂 C 的 C_2H_4 体积分数, 当反应温度为 400℃时, 催化剂 B 的 C_2H_4 体积分数为 54.69%, 而催化剂 C 的 C_2H_4 体积分数为 67.94%, 两者相差 13.25%; 当反应温度为 460℃时, 催化剂 B 的 C_2H_4 体积分数为 61.08%, 而催化剂 C 的 C_2H_4 体积分数为 70.68%, 两者相差 9.60%, 上述数据说明, 催化剂微反活性高, 对 C_2H_4 的产生不利。但随着反应温度升高, 微反活性对 C_2H_4 体积分数的影响有所减小。

当反应温度为 400℃时, 催化剂 B 的 C_2H_6 体积分数为 6.71%, 而催化剂 C 的 C_2H_6 体积分数为 2.96%, C_2H_6 体积分数比值为 2.27; 当反应温度为 520℃时, 催化剂 B 的 C_2H_6 体积分数增加为 8.33%, 而催化剂 C 的 C_2H_6 体积分数增加为 4.55%, C_2H_6 体积分数比值减小为 1.83, 上述数据说明, 高微反活性催化剂有利

于 C_2H_6 的产生,但随着反应温度升高,微反活性对 C_2H_6 体积分数的影响略有减小。

微反活性对 CH_4 和 H_2 体积分数变化的影响类似于 C_2H_6 。低微反活性时 CH_4 和 H_2 体积分数小于高微反活性时 CH_4 和 H_2 体积分数,但是随着反应温度升高, H_2 体积分数的差值逐步减小,当反应温度为 $500^\circ C$ 时, H_2 体积分数几乎相同,说明催化剂活性不再对 H_2 体积分数的变化产生影响。

CH_4 体积分数的变化却与之不同。当反应温度为 $400^\circ C$ 时,催化剂 B 的 CH_4 体积分数为 12.15%,而催化剂 C 的 CH_4 体积分数为 9.10%, CH_4 体积分数比值为 1.34。随着反应温度的升高,该比值几乎不变,说明催化剂微反活性对 CH_4 体积分数变化的影响几乎与反应温度无关,也就是说催化剂微反活性对 CH_4 体积分数的影响远大于反应温度的影响。

以上分析说明,FCC 汽油重馏分在催化剂 B 上反应所产生的干气收率较高,而 C_2H_4 体积分数则明显减小, CH_4 , H_2 和 C_2H_6 体积分数高于催化剂 C;催化剂微反活性对 C_2H_6 和 CH_4 体积分数的影响远大于反应温度的影响,而对 C_2H_4 和 H_2 体积分数的影响随反应温度的升高而降低。

4.1.3 剂油比的对干气的影响

表 24 和表 25 为 FCC 汽油重馏分在不同剂油比下进行反应的时干气收率和组分变化表,表 24 和表 25 分别为反应温度 $450^\circ C$ 和 $500^\circ C$ 时的实验结果。表中数据显示,当反应温度为 $450^\circ C$ 时,剂油比为 4 的干气收率为 0.17%,当剂油比增加到 12 时,干气收率增加为 0.26%;当反应温度为 $500^\circ C$ 时,剂油比为 4 的干气收率为 0.49%,当剂油比增加到 12 时,干气收率增加为 0.75%。可见干气收率随剂油比增加而增加。

表 24 $450^\circ C$ 时不同剂油比干气组成变化

剂油比	干气收率/ %	体积分数, %				$\varphi(H_2) /$ $\varphi(CH_4)$
		H_2	CH_4	C_2H_6	C_2H_4	
4	0.17	33.38	19.27	7.20	40.15	1.732
6	0.22	36.73	18.88	6.06	38.33	1.945
8	0.24	38.98	18.73	5.57	36.72	2.081
10	0.25	40.09	18.62	5.40	35.89	2.153
12	0.26	42.14	17.99	5.34	34.53	2.342

当反应温度为 450℃ 时, 剂油比为 4 时的 C_2H_4 体积分数 40.15%, 是剂油比为 12 时的 C_2H_4 体积分数的 1.16 倍; 当反应温度为 500℃ 时, 剂油比为 4 时的 C_2H_4 体积分数 45.22%, 也是剂油比为 12 时的 C_2H_4 体积分数的 1.16 倍, 可见高剂油比不利于增加 C_2H_4 体积分数, 即 C_2H_4 体积分数随剂油比增加而减小。 C_2H_6 体积分数的变化与之相同。

表 25 500℃ 时不同剂油比干气组成变化

剂油比	干气收率/ %	体积分数, %				$\varphi(H_2) /$ $\varphi(CH_4)$
		H_2	CH_4	C_2H_6	C_2H_4	
4	0.49	26.29	20.85	7.64	45.22	1.261
6	0.50	29.58	20.76	7.24	42.42	1.425
8	0.56	31.43	20.59	6.69	41.29	1.526
10	0.64	34.24	19.34	6.20	40.22	1.770
12	0.75	36.15	18.94	5.97	38.94	1.909

当反应温度为 450℃ 时, 剂油比为 4 时的 H_2 体积分数 33.38%, 当剂油比为 12 时的 H_2 体积分数增加到 42.14%, H_2 体积分数比值为 1.26; 当反应温度为 500℃ 时, 剂油比为 4 时的 H_2 体积分数 26.29%, 当剂油比为 12 时的 H_2 体积分数增加到 34.24%, H_2 体积分数比值为 1.38, 可见 H_2 体积分数随剂油比增加而增加, 高剂油比可以增加 H_2 体积分数。剂油比对 CH_4 体积分数的影响与之相反, 即剂油比增加, CH_4 体积分数减小。剂油比增加, H_2 体积分数增加, 而 CH_4 体积分数减小, 因此 $\varphi(H_2) / \varphi(CH_4)$ 随剂油比增加而增加。

当剂油比为 6 时, 450℃ 时干气收率仅为 0.22%, 而 500℃ 时干气收率为 0.50%, 干气收率比值为 2.27; 当剂油比增加到 12 时, 450℃ 时干气收率增加为 0.26%, 而 500℃ 时干气收率增加为 0.75%, 干气收率比值为 2.88, 说明在反应温度变化相同的情况下, 高的剂油比对于干气收率影响更大。

4.1.4 质量空速的对干气的影响

表 26 和表 27 为 FCC 汽油重馏分在不同质量空速下反应的干气收率和组分变化表, 表 26 和表 27 分别为反应温度 450℃ 和 500℃ 时的实验结果。表中数据显示, 当反应温度为 450℃ 时, 质量空速为 $25h^{-1}$ 的干气收率为 0.18%, 当质量空速减小到 $5h^{-1}$ 时, 干气收率却增加为 0.34%; 当反应温度为 500℃ 时, 质量空速为 $25h^{-1}$ 的干气收率为 0.47%, 当质量空速减小到 $5h^{-1}$ 时, 干气收率增加为 0.68%。

可见质量空速减小，干气收率增加。

当反应温度为 450℃时，质量空速为 25 h⁻¹ 时的 C₂H₄ 体积分数 38.40%，是质量空速为 5 h⁻¹ 时的 C₂H₄ 体积分数的 1.18 倍；当反应温度为 500℃时，质量空速为 25 h⁻¹ 时的 C₂H₄ 体积分数 43.54%，是质量空速为 5 h⁻¹ 时的 C₂H₄ 体积分数的 1.13 倍，可见质量空速高，有利于 C₂H₄ 体积分数的增加，即 C₂H₄ 体积分数随质量空速增大而增加。质量空速对 C₂H₆ 体积分数的影响与 C₂H₄ 相类似。

表 26 450℃时不同质量空速干气组成变化

质量空速/ h ⁻¹	干气收率/ %	体积分数, %				$\varphi(\text{H}_2) /$ $\varphi(\text{CH}_4)$
		H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	
25	0.18	33.52	21.67	6.41	38.40	1.547
20	0.19	35.23	21.26	5.87	37.64	1.657
15	0.21	37.45	19.78	5.60	37.17	1.893
10	0.24	38.98	18.73	5.57	36.72	2.081
5	0.34	44.80	17.37	5.28	32.55	2.579

表 27 500℃时不同质量空速干气组成变化

质量空速/ h ⁻¹	干气收率/ %	体积分数, %				$\varphi(\text{H}_2) /$ $\varphi(\text{CH}_4)$
		H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	
25	0.47	25.74	22.88	7.84	43.54	1.125
20	0.49	28.34	22.03	7.41	42.22	1.286
15	0.52	30.00	21.04	7.17	41.79	1.426
10	0.56	31.43	20.59	6.69	41.29	1.526
5	0.68	36.63	18.36	6.42	38.59	1.995

当反应温度为 450℃时，质量空速为 25 h⁻¹ 时的 H₂ 体积分数 33.52%，质量空速为 5 h⁻¹ 时的 H₂ 体积分数增加到 44.80%，H₂ 体积分数比值为 1.34；当反应温度为 500℃时，质量空速为 25 h⁻¹ 时的 H₂ 体积分数 25.74%，质量空速为 5 h⁻¹ 时的 H₂ 体积分数增加到 36.63%，H₂ 体积分数比值为 1.42，可见质量空速低可以增加 H₂ 体积分数，H₂ 体积分数随质量空速减小而增加。质量空速对 CH₄ 体积分数的影响与 H₂ 相反，即质量空速减小，CH₄ 体积分数减小。质量空速减小，H₂ 体积分数增加，而 CH₄ 体积分数减小，由此 $\varphi(\text{H}_2) / \varphi(\text{CH}_4)$ 增加。

当质量空速为 25 h⁻¹ 时，450℃时干气收率仅为 0.18%，而 500℃时干气收率为 0.47%，干气收率比值为 2.61；当质量空速减小到 5 h⁻¹ 时，450℃时干气收率仅为 0.34%，而 500℃时干气收率为 0.68%，干气收率比值为 2.00，说明在反应温度变化相同的情况下，质量空速高对干气收率影响更大。

以上分析说明, 剂油比增加和质量空速减小, 对于干气收率以及干气组分的影响是一致的, 即随着剂油比增加和质量空速减小, 干气收率增加, CH_4 , C_2H_4 和 C_2H_6 体积分数减小, H_2 体积分数增加。

4.2 单分子裂化反应干气的生成途径

烷烃在酸性催化剂上可以生成五配位正碳离子, 以该正碳离子为过渡态进行断裂, 其反应途径如图 18。图 18 为 3-甲基戊烷 (3-MP) 在 HZSM-5 上以五配位正碳离子为过渡态的反应途径。3-MP 在酸性催化剂上形成五配位正碳离子, 以该正碳离子为过渡态, 通过 a, b, c 3 种方式断裂。a 方式断裂为 CH_4 和一个三配位正碳离子; b 方式断裂为 C_2H_6 和一个三配位正碳离子; c 方式断裂为 H_2 和一个三配位正碳离子。在较高的反应温度或转化率下, 反应主要为 a 方式; 在较低的反应温度或转化率下, 反应主要为 c 方式 [11, 69]。

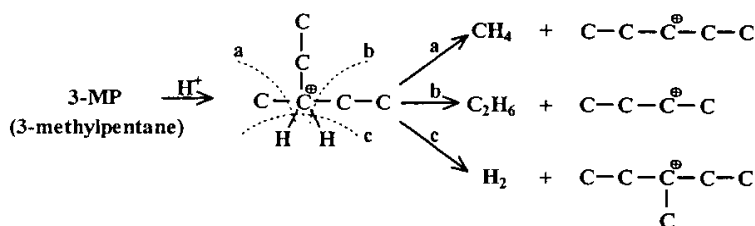


图 18 3-甲基戊烷在 HZSM-5 上以五配位正碳离子为过渡态的反应途径

根据 FCC 汽油重馏分在酸性催化剂上反应的干气组成, 可以大致区分 a, b, c 3 种方式断裂的几率。

当 FCC 汽油重馏分在催化剂 A 上发生单分子裂化反应时, 其 H_2 , CH_4 和 C_2H_6 按体积分数从大到小排列次序为: $\text{H}_2 > \text{CH}_4 > \text{C}_2\text{H}_6$, 这说明在催化剂 A 上发生 c 方式断裂几率高于 a, a 方式断裂几率高于 b, b 方式断裂几率最小。随着反应温度升高, H_2 和 CH_4 体积分数减小, $\varphi(\text{H}_2)/\varphi(\text{CH}_4)$ 也随之减小, 说明反应温度升高不利于 c, a 方式断裂, 尤其对 c 方式断裂, 但是当反应温度小于 525°C 时, $\varphi(\text{H}_2)/\varphi(\text{CH}_4)$ 均大于 1, 说明在催化剂 A 上 c 方式断裂的几率总是大于 a 方式断裂的几率。随着剂油比增大, H_2 体积分数增加, CH_4 体积分数减小, $\varphi(\text{H}_2)/\varphi(\text{CH}_4)$ 增大, 说明高的剂油比有利于 c 方式断裂, 对 a 方式断裂不利。质量空速减小, H_2 体积分数增加, CH_4 体积分数减小, $\varphi(\text{H}_2)/\varphi(\text{CH}_4)$ 增大, 说明低的质量空速有利于 c 方式断裂, 对 a 方式断裂不利。

当 FCC 汽油重馏分在催化剂 B 上发生单分子裂化反应时, 其 H_2 , CH_4 和 C_2H_6 按体积分数从大到小排列次序为: $\text{H}_2 > \text{CH}_4 > \text{C}_2\text{H}_6$, 这说明在催化剂 B 上发生 c 方式断裂几率高于 a, a 方式断裂几率高于 b, b 方式断裂几率最小。随着反应温度升高, CH_4 体积分数减小, $\varphi(\text{H}_2)/\varphi(\text{CH}_4)$ 也随之增加, 说明反应温度升高不利于 a 方式断裂, 但是 $\varphi(\text{H}_2)/\varphi(\text{CH}_4)$ 均大于 2, 说明在催化剂 A 上 c 方式断裂的几率总是大于 a 方式断裂的几率。

当 FCC 汽油重馏分在催化剂 C 上发生单分子裂化反应时, 其 H_2 , CH_4 和 C_2H_6 按体积分数从大到小排列次序为: $\text{H}_2 > \text{CH}_4 > \text{C}_2\text{H}_6$, 这说明在催化剂 C 上发生 c 方式断裂几率高于 a, a 方式断裂几率高于 b, b 方式断裂几率最小。随着反应温度升高, CH_4 体积分数减小, $\varphi(\text{H}_2)/\varphi(\text{CH}_4)$ 也随之增加, 说明反应温度升高不利于 a 方式断裂, 但是 $\varphi(\text{H}_2)/\varphi(\text{CH}_4)$ 均大于 2, 说明在催化剂 A 上 c 方式断裂的几率总是大于 a 方式断裂的几率。

当 FCC 汽油重馏分在酸性催化剂上发生单分子裂化反应时, 其 C_2H_6 体积分数随反应温度升高而增加, 说明反应温度升高有利于提高 b 方式断裂几率。剂油比增大和质量空速减小, C_2H_6 体积分数减小, 说明高的剂油比和低的质量空速均不利于 b 方式断裂。

当 FCC 汽油重馏分在酸性催化剂上发生单分子裂化反应时, 其 C_2H_4 体积分数都是最高, 并且随着反应温度升高, C_2H_4 体积分数又都减小 (排除个别低反应温度时 C_2H_4 发生齐聚反应外), 为什么 C_2H_4 体积分数最高, C_2H_4 又是如何生成的呢? 首先, FCC 汽油重馏分在酸性催化剂上反应时, C_2H_4 不可能来自于热裂化反应。从上述分析可知, FCC 汽油重馏分在酸性催化剂上反应的 C_2H_4 体积分数明显高于在惰性石英砂上反应时 C_2H_4 体积分数, 并且随反应温度变化的规律也完全不同, 由此推测 C_2H_4 更可能源自于催化裂化反应。

烃类的催化裂化反应遵循正碳离子反应机理, 即经典的三配位正碳离子反应机理和非经典三配位正碳离子反应机理。一般认为, 在催化裂化反应过程中 α 位正碳离子很少产生, 也就是说经典三配位正碳离子不可能产生大量的 C_2^+ , 然后转化 C_2H_4 , 所以 C_2H_4 来自于单分子裂化反应的可能性更大。

C_2H_4 的生成途径之一^[69]。烷烃在酸性催化剂上反应生成的五配位的正碳离子, 该五配位的正碳离子断裂生成 C_2H_4 与另一个五配位的正碳离子, 所生成的五配位的正碳离子再进行 a, b, c 3 种方式断裂, 生成 CH_4 , C_2H_6 和 H_2 和一个

三配位的正碳离子。以 3-甲基戊烷反应为例，3-甲基戊烷在 HZSM-5 催化剂上反应生成 C_2H_4 的途径设计为 d 途径，如图 19 所示。在较低的反应温度或转化率下，单分子裂化反应过程为：先进行 d 方式断裂，然后再进行 a, b, c 3 种方式断裂。该反应途径可以解释以下实验现象：1) C_2H_4 体积分数最高；2) 反应温度升高不利于 d 方式断裂， C_2H_4 体积分数随着反应温度的增加而减少。

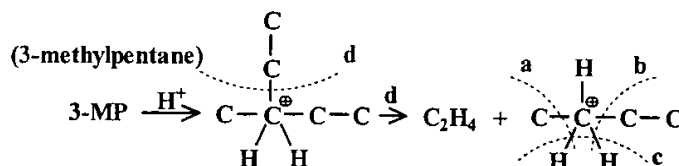


图 19 3-甲基戊烷在酸性催化剂 HZSM-5 上生成乙烯的反应途径

C_2H_4 的生成途径之二：五配位的正碳离子断裂产生 C_2^+ ， C_2^+ 进一步反应生成 C_2H_4 。Bassir 和 Wojciechowski^[84] 在研究 C_6H_{14} 及其异构体的单分子裂化反应时发现，烷烃在酸性催化剂上反应生成的五配位的正碳离子，该五配位的正碳离子断裂可以生成 H_2 ， CH_4 ， C_2H_6 ， C_3H_8 ， C_4H_{10} 和另一个与之相应的三配位正碳离子，即 C_6^+ ， C_5^+ ， C_4^+ ， C_3^+ 和 C_2^+ 等三配位正碳离子（各反应简称 X_{00} ， X_{01} ， X_{02} ， X_{03} 和 X_{04} ）。以 2-MP（2-甲基戊烷）为例，各反应几率从大到小依次为： $X_{03} > X_{04} > X_{00} > X_{01} > X_{02}$ ，本文实验得到的干气组成与它是一致的。

生成 C_4H_{10} 和 C_2^+ 三配位正碳离子的反应几率越高，那么在酸性催化剂表面吸附 C_2^+ 会越多，其转化为 C_2H_4 可能性就越大。虽然 X_{04} 反应几率高的原因不是很清楚，Bassir 和 Wojciechowski 也没有进一步论述 C_2^+ 下一步反应及产物，但是该反应途径可以解释本文实验现象：生成 C_4H_{10} 和 C_2^+ 三配位正碳离子的反应几率越高，那么在酸性催化剂表面吸附 C_2^+ 会越多， C_2^+ 转化为 C_2H_4 可能性就越大。当 FCC 汽油重馏分在酸性催化剂上反应时，其干气主要组分为 C_2H_4 。Bassir 和 Wojciechowski 研究表明反应温度升高， X_{04} 明显增大；温度越高， C_2^+ 越容易从催化剂表面脱附而生成 C_2H_4 。由此可以解释在较低的反应温度下， C_2^+ 更多地吸附在催化剂表面，发生齐聚反应而使 C_2H_4 体积分数偏低；随着反应温度升高， C_2^+ 更多地从催化剂表面脱附而生成 C_2H_4 ，使催化裂化反应的干气中 C_2H_4 体积分数明显增加。尽管反应温度升高， X_0 显增大，但是其增加的速率却最低，这使 C_2H_4 体积分数随反应温度增加而减小。

当 FCC 汽油重馏分在催化剂 C 上发生单分子裂化反应时，其 C_2H_4 体积分

数最高, 催化剂 B 次之, 在催化剂 A 上发生单分子裂化反应时, 其 C_2H_4 体积分数最低, 说明 d 方式断裂在催化剂 C 上最容易发生, 在催化剂 A 上最难发生。

4.3 液化气的产率和组成

FCC 汽油重馏分在催化剂 A 上反应生成的液化气收率见表 18。表中数据显示, 液化气收率随反应温度升高而增加。当反应温度为 400°C 时, 液化气收率为 0.60%; 当反应温度为 520°C 时, 液化气收率增加为 7.95%。

表 28 为 FCC 汽油重馏分在催化剂 A 上反应生成的液化气组成。表中数据显示, 其液化气主要组分为 C_3H_6 、 $i\text{-}C_4H_{10}$ 和 C_3H_8 。随着反应温度升高, C_3H_6 体积分数先减小后增加, $i\text{-}C_4H_{10}$ 体积分数先增加后减小, C_3H_8 体积分数则增加。 $n\text{-}C_4H_{10}$ 体积分数也随反应温度升高而增加。

表 28 在催化剂 A 上液化气组成随反应温度变化

反应温度 / $^{\circ}\text{C}$	体积分数, %						
	C_3H_8	C_3H_6	$i\text{-}C_4H_{10}$	$n\text{-}C_4H_{10}$	$i\text{-}C_4H_8$	$n\text{-}C_4H_8$	C_4H_6
400	8.05	41.80	33.19	3.02	4.73	2.63	0.00
420	8.99	39.17	35.36	3.19	4.25	2.35	0.00
440	9.98	37.47	35.52	3.61	4.07	2.46	0.00
460	10.20	34.97	36.99	4.15	3.81	2.65	0.00
480	11.17	35.53	34.79	4.26	4.32	2.74	0.00
500	11.42	36.09	33.03	4.51	4.53	2.92	0.00
520	11.81	37.02	31.02	4.71	4.67	3.06	0.00

FCC 汽油重馏分在催化剂 B 上反应生成的液化气收率见表 19。表中数据显示, 液化气收率随反应温度升高而增加。当反应温度为 400°C 时, 液化气收率为 4.72%; 当反应温度为 520°C 时, 液化气收率增加为 10.62%。

表 29 为 FCC 汽油重馏分在催化剂 B 上反应生成的液化气组成。表中数据显示, 其液化气主要组分为 C_3H_6 、 $i\text{-}C_4H_{10}$ 、 C_3H_8 和 $i\text{-}C_4H_8$ 。随着反应温度升高, C_3H_6 体积分数增加, C_3H_8 、 $i\text{-}C_4H_{10}$ 和 $i\text{-}C_4H_8$ 体积分数均减小。 $n\text{-}C_4H_{10}$ 体积分数也随反应温度升高而减小。

FCC 汽油重馏分在催化剂 C 上反应生成的液化气收率见表 20。表中数据显示, 液化气收率随反应温度升高而增加。当反应温度为 400°C 时, 液化气收率为 1.52%; 当反应温度为 520°C 时, 干气收率增加为 7.10%。

表 30 为 FCC 汽油重馏分在催化剂 C 上反应生成的液化气组成。表中数据

显示, 其液化气主要组分为 C_3H_6 、 $i-C_4H_8$ 和 C_3H_8 。随着反应温度升高, C_3H_6 体积分数先减小后增加, $i-C_4H_8$ 体积分数减小, C_3H_8 体积分数则增加。 $N-C_4H_{10}$ 体积分数也随反应温度升高略有增加, 而 iC_4H_{10} 体积分数则减小。

表 29 在催化剂 B 上液化气组成随反应温度变化

反应温度/ ℃	体积分数, %						
	C_3H_8	C_3H_6	$i-C_4H_{10}$	$n-C_4H_{10}$	$i-C_4H_8$	$n-C_4H_8$	C_4H_6
400	28.88	29.48	17.93	6.23	9.09	2.12	0.00
420	26.91	31.32	17.46	5.85	9.66	2.27	0.00
440	26.94	35.10	14.74	5.11	9.32	2.33	0.00
460	24.13	37.69	13.73	4.93	9.72	2.66	0.00
480	24.24	38.19	13.62	5.09	9.23	2.68	0.00
500	23.46	40.73	11.89	4.62	9.20	2.85	0.00
520	23.57	41.52	11.63	4.69	8.71	2.86	0.00

表 30 在催化剂 C 上液化气组成随反应温度变化

反应温度 / ℃	体积分数, %						
	C_3H_8	C_3H_6	$i-C_4H_{10}$	$n-C_4H_{10}$	$i-C_4H_8$	$n-C_4H_8$	C_4H_6
400	7.67	59.46	5.14	1.40	16.12	2.78	0.00
420	7.83	57.59	5.34	1.61	15.44	3.30	0.00
440	8.26	55.96	5.21	1.76	15.28	3.64	0.00
460	8.46	56.04	5.09	1.83	14.64	3.81	0.00
480	8.83	56.92	4.82	1.81	13.92	3.82	0.00
500	8.61	57.86	4.55	1.81	13.21	3.97	0.00
520	8.92	59.46	4.41	1.78	12.17	3.93	0.00

4.3.1 分子筛对液化气的影响

表 18 和表 19 分别为 FCC 汽油重馏分在催化剂 A 上和催化剂 B 反应的产物分布, 催化剂 A 和 B 的微反活性均为 62。表中数据显示, 催化剂 B 的液化气收率明显高于催化剂 A, 当反应温度 400℃ 时, 催化剂 B 的液化气收率为 4.72%, 催化剂 A 的液化气收率为 0.60%, 液化气收率的比值为 7.87。随着反应温度的升高, 液化气收率增加, 液化气收率的比值也逐步缩小, 当反应温度为 520℃ 时, 催化剂 B 的液化气收率增加为 10.62%, 催化剂 A 的液化气收率增加为 7.95%, 液化气收率的比值减小为 1.34。可见, 催化剂 B 的液化气收率较高; 反应温度越低, 分子筛对液化气收率影响越大。

表 28 和表 29 分别为 FCC 汽油重馏分在催化剂 A 上和催化剂 B 反应生成的液化气组成。表中数据显示, 催化剂 B 的 C_3H_8 体积分数明显高于催化剂 A, 当

反应温度为 400℃时, 催化剂 B 的 C_3H_8 体积分数为 28.88%, 催化剂 A 的 C_3H_8 体积分数为 8.05%, C_3H_8 体积分数比值为 3.59; 随着反应温度升高, 催化剂 B 的 C_3H_8 体积分数减小, 而催化剂 A 的 C_3H_8 体积分数增加, 当反应温度为 520℃时, 催化剂 B 的 C_3H_8 体积分数为 23.57%, 催化剂 A 的 C_3H_8 体积分数为 11.81%, C_3H_8 体积分数比值为 2.00, 如图 20 曲线(1)和(2)所示。

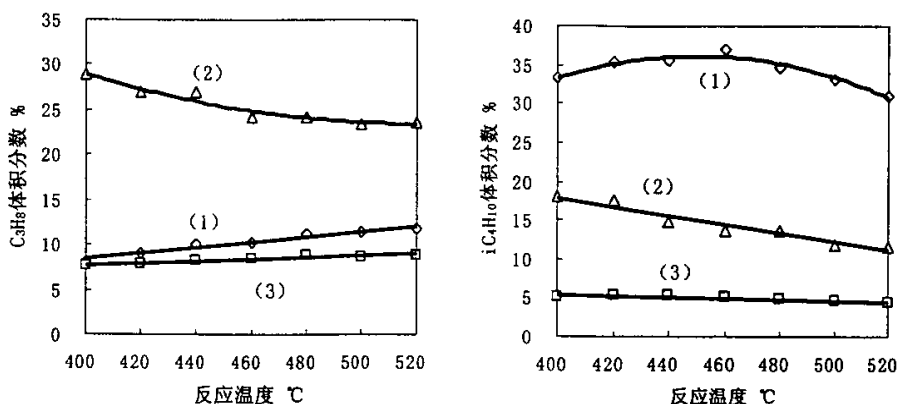


图 20 C_3H_8 体积分数随反应温度的变化 图 21 $i-C_4H_{10}$ 体积分数随反应温度的变化

(1) 催化剂 A, MAT62; (2) 催化剂 B, MAT62; (3) 催化剂 C, MAT42。

上述数据表明, 不同的分子筛对 C_3H_8 体积分数的影响是完全不同的, 催化剂 B 更容易生成 C_3H_8 ; 当 FCC 汽油重馏分在催化剂 B 上反应时, 反应温度对 C_3H_8 体积分数影响更大。

当反应温度为 400℃, 催化剂 B 的 $i-C_4H_{10}$ 体积分数为 17.93%, 催化剂 A 的 $i-C_4H_{10}$ 体积分数为 33.19%, 两者相差 15.26 个百分点; 随着反应温度升高, 催化剂 B 的 $i-C_4H_{10}$ 体积分数减小, 而催化剂 A 的 $i-C_4H_{10}$ 体积分数先增加后减小。如图 21 曲线(1)和(2)所示, 催化剂 B 的 $i-C_4H_{10}$ 体积分数明显低于催化剂 A; 当 FCC 汽油重馏分在催化剂 B 上反应时, 反应温度对 $i-C_4H_{10}$ 体积分数影响更大。

如图 22 曲线(1)和(2)所示, 当反应温度小于 460℃时, 催化剂 B 的 C_3H_6 体积分数低于催化剂 A 的, 但反应温度大于 460℃时, 催化剂 B 的 C_3H_6 体积分数高于催化剂 A 的, 可见, 反应温度和分子筛对 C_3H_6 体积分数的影响均有较大, 在低反应温度下, 分子筛对 C_3H_6 体积分数的影响较大, 随着反应温度升高, 反应温度对 C_3H_6 体积分数的影响逐渐增强; 当反应温度大于 460℃时, 其影响大于分子筛的作用; 当 FCC 汽油重馏分在催化剂 B 上反应时, 反应温度对 C_3H_6

体积分数影响更大。

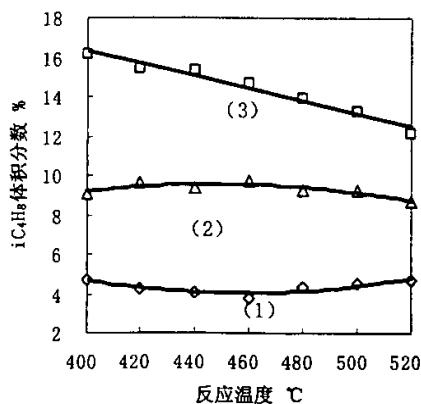
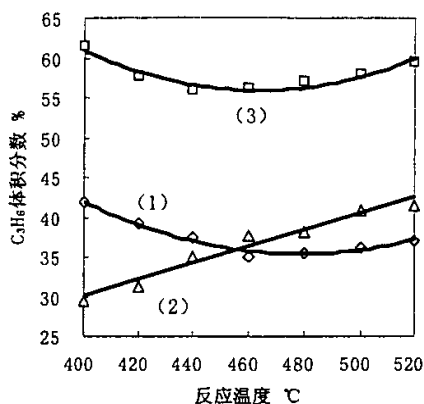


图 22 C₃H₆ 体积分数随反应温度的变化 图 23 i-C₄H₈ 体积分数随反应温度的变化
(1) 催化剂 A, MAT62; (2) 催化剂 B, MAT62; (3) 催化剂 C, MAT42。

如图 23 曲线(1)和(2)所示, 当反应温度为 400℃, 催化剂 B 的 i-C₄H₈ 体积分数为 9.09%, 催化剂 A 的 i-C₄H₈ 体积分数为 4.73%, i-C₄H₈ 体积分数比值为 1.92; 随着反应温度升高, 催化剂 B 的 i-C₄H₈ 体积分数先增加后减小, 而催化剂 A 的 i-C₄H₈ 体积分数先减小后增加。可见, 催化剂 B 的 i-C₄H₈ 体积分数明显高于催化剂 A; 无论是催化剂 A 还是催化剂 B, 反应温度对 i-C₄H₈ 体积分数影响无明显差别。

n-C₄H₁₀ 和 n-C₄H₈ 体积分数随反应温度的变化如图 24 和图 25 曲线(1)和(2)-所示, 反应温度越低, 催化剂 B 的 n-C₄H₁₀ 体积分数越高于催化剂 A。当反应温度为 400℃, 催化剂 B 的 n-C₄H₁₀ 和 n-C₄H₈ 体积分数分别为 6.23%和 2.12%, 催化剂 A 的 n-C₄H₁₀ 和 n-C₄H₈ 体积分数分别为 3.02%和 2.63%。随着反应温度升高, 催化剂 B 的 n-C₄H₁₀ 体积分数减小, 而催化剂 A 的 n-C₄H₁₀ 体积分数增加, 当反应温度为 500℃, 两者的 n-C₄H₁₀ 体积分数几乎相同。可见, 不同分子筛的催化剂对 n-C₄H₁₀ 体积分数的影响是完全不同的, 在较低的反应温度下, FCC 汽油重馏分在催化剂 B 上反应时更容易生成 n-C₄H₁₀。

当反应温度为 400℃, 催化剂 A 的 n-C₄H₈ 体积分数异常偏高, 除此之外, 催化剂 A 的 n-C₄H₈ 体积分数略高于催化剂 B; n-C₄H₈ 体积分数随反应温度升高而呈线性增加, 无论是催化剂 A, 还是催化剂 B, n-C₄H₈ 体积分数增加的速率几乎相同。

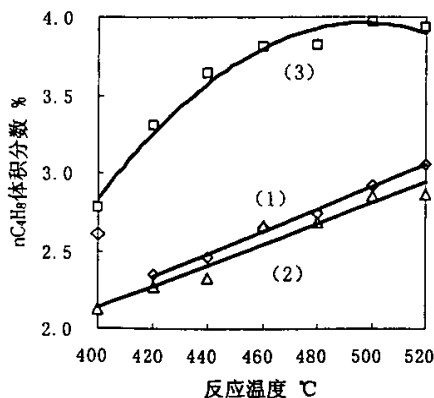
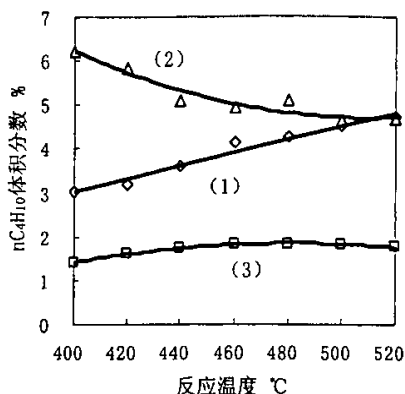


图 24 $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 体积分数随反应温度的变化 图 25 $n\text{-C}_4\text{H}_8$ 体积分数随反应温度的变化
(1) 催化剂 A, MAT62; (2) 催化剂 B, MAT62; (3) 催化剂 C, MAT42。

上述分析表明,无论是液化气收率,还是液化气组分,FCC汽油重馏分在不同分子筛的催化剂上反应的结果具有较大的差别。催化剂B的液化气收率较高,其组分 C_3H_8 、 $i\text{-C}_4\text{H}_8$ 和 $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 体积分数较高,而对催化剂A来说,液化气收率较低,组分 C_3H_6 、 $n\text{-C}_4\text{H}_8$ 和 $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 体积分数较高。

反应温度越低,不同分子筛对液化气收率影响越大。当FCC汽油重馏分在催化剂B上反应时,反应温度对 C_3H_6 和 $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 体积分数的影响更大。当FCC汽油重馏分在催化剂B上或催化剂A反应时,反应温度对其它液化气组分的影响无明显的差别。

4.3.2 催化剂活性对液化气的影响

表19和表20为FCC汽油重馏分在催化剂B上和催化剂C反应的产物分布。表中数据显示,当催化剂微反活性不同时,其液化气收率和组分也会发生较大的变化。当反应温度为 400°C 时,催化剂B的液化气收率为4.72%,而催化剂C的液化气收率为1.52%,液化气收率之比为3.11;当反应温度 520°C 时,催化剂B的液化气收率增加为10.62%,而催化剂C的液化气收率为7.10%,液化气收率之比值减小到1.50。可见,催化剂微反活性高,液化气收率高,并且反应温度越低,催化剂微反活性对液化气收率影响越大。

表29和表30分别为FCC汽油重馏分在催化剂B和催化剂C上反应生成的液化气组成表。表中数据显示,催化剂C的 C_3H_8 体积分数明显低于催化剂B的 C_3H_8 体积分数,当反应温度为 400°C 时,催化剂B的 C_3H_8 体积分数为28.88%,

而催化剂 C 的 C_3H_8 体积分数仅为 7.67%， C_3H_8 体积分数的比值 3.77；随着反应温度的升高，催化剂 B 的 C_3H_8 体积分数增加，而催化剂 C 的 C_3H_8 体积分数减小，当反应温度为 520℃时，催化剂 B 的 C_3H_8 体积分数减小为 23.57%，而催化剂 C 的 C_3H_8 体积分数增加为 8.92%，其比值减小 2.64，如图 20 曲线(2)和(3)所示。上述数据说明，催化剂微反活性高，有利于 C_3H_8 的产生；反应温度对其影响有较大。

当反应温度为 400℃时，催化剂 B 的 $i-C_4H_{10}$ 体积分数为 17.93%，而催化剂 C 的 $i-C_4H_{10}$ 体积分数仅为 5.14%， $i-C_4H_{10}$ 体积分数的比值 3.49；随着反应温度的升高， $i-C_4H_{10}$ 体积分数均趋向减小，当反应温度为 520℃时，催化剂 B 的 $i-C_4H_{10}$ 体积分数减小为 11.63%，而催化剂 C 的 $i-C_4H_{10}$ 体积分数增加为 4.41%，其比值减小为 2.64，如图 21 曲线(2)和(3)所示。上述数据说明，催化剂 B 的 $i-C_4H_{10}$ 体积分数明显高于催化剂 C 的 $i-C_4H_{10}$ 体积分数；当催化剂微反活性高时，反应温度对 $i-C_4H_{10}$ 的体积分数影响较大。

当反应温度为 400℃时，催化剂 C 的 C_3H_6 体积分数为 59.46%，而催化剂 B 的 C_3H_6 体积分数为 29.48%， C_3H_6 体积分数的比值 2.02；随着反应温度的升高，催化剂 C 的 C_3H_6 体积分数先减小后增加，而催化剂 B 的 C_3H_6 体积分数增加，当反应温度为 520℃时，催化剂 C 的 C_3H_6 体积分数为 59.46%，催化剂 B 的 C_3H_6 体积分数则增加为 41.52%，如图 22 曲线(2)和(3)所示。由图可见，催化剂 C 的 C_3H_6 体积分数明显大于催化剂 B 的 C_3H_6 体积分数；当催化剂微反活性高时，反应温度对 C_3H_6 的体积分数影响较大。

如图 23 曲线(2)和(3)所示，随着反应温度的升高，催化剂 C 的 $i-C_4H_8$ 体积分数趋向减小，而催化剂 B 的 $i-C_4H_8$ 体积分数均先增加后减小。当反应温度为 400℃时，催化剂 C 的 $i-C_4H_8$ 体积分数为 16.12%，而催化剂 B 的 $i-C_4H_8$ 体积分数仅为 9.09%， $i-C_4H_8$ 体积分数的比值 1.77；当反应温度为 520℃时，催化剂 C 的 $i-C_4H_8$ 体积分数减小为 12.17%，而催化剂 B 的 $i-C_4H_8$ 体积分数为 8.71%，其比值减小为 1.40，上述数据说明，催化剂 C 的 $i-C_4H_8$ 体积分数明显高于催化剂 B 的 $i-C_4H_8$ 体积分数；当催化剂微反活性低时，反应温度对 $i-C_4H_8$ 的体积分数影响较大。

图 24 曲线(2)和(3)所示，不同微反活性的催化剂，其 $n-C_4H_{10}$ 体积分数的差别也很大。当反应温度为 400℃时，催化剂 B 的 $n-C_4H_{10}$ 体积分数为 6.23%，而催化剂 C 的 $n-C_4H_{10}$ 体积分数仅为 1.40%， $n-C_4H_{10}$ 体积分数的比值 4.45；随着反

应温度的升高, 催化剂 B 的 $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 体积分数均趋向减小, 当反应温度为 520°C 时, 催化剂 B 的 $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 体积分数减小为 4.69%, 而催化剂 C 的 $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 体积分数增加为 1.78%, 其比值减小为 2.63。图 24 显示, 催化剂 B 的 $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 体积分数明显高于催化剂 C 的 $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 体积分数; 当催化剂微反活性高时, 反应温度对 $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 的体积分数影响较大。

如图 25 曲线(2)和(3)所示, 随着反应温度的升高, $n\text{-C}_4\text{H}_8$ 体积分数趋向增加。当反应温度为 400°C 时, 催化剂 C 的 $n\text{-C}_4\text{H}_8$ 体积分数为 2.78%, 而催化剂 B 的 $n\text{-C}_4\text{H}_8$ 体积分数仅为 2.12%。当反应温度为 520°C 时, 催化剂 C 的 $n\text{-C}_4\text{H}_8$ 体积分数增加为 3.93%, 而催化剂 B 的 $n\text{-C}_4\text{H}_8$ 体积分数增加为 2.86%, 上述数据说明, 催化剂 C 的 $i\text{-C}_4\text{H}_8$ 体积分数大于催化剂 B 的 $i\text{-C}_4\text{H}_8$ 体积分数; 当催化剂微反活性低时, 反应温度对 $n\text{-C}_4\text{H}_8$ 的体积分数影响较大。

上述分析表明, 无论是液化气收率, 还是液化气组分, FCC 汽油重馏分在催化剂 B 和催化剂 C 上反应的结果具有明显的差别。催化剂 B 的液化气收率较高, 其组分 C_3H_8 、 C_4H_{10} 体积分数明显偏高, 而催化剂 C 的液化气收率较低, 其组分 C_3H_6 、 $i\text{-C}_4\text{H}_8$ 体积分数明显偏高。

反应温度越低, 催化剂微反活性对液化气收率影响越大。当催化剂微反活性低时, 反应温度对 $n\text{-C}_4\text{H}_8$ 、 $i\text{-C}_4\text{H}_8$ 的体积分数影响更大。当催化剂微反活性高时, 反应温度对 C_3H_8 、 $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 、 $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 和 C_3H_6 的体积分数影响更大。

4.3.3 剂油比对液化气的影响

表 31 和表 32 为 FCC 汽油重馏分在不同剂油比下反应的时液化气收率和组分, 表 31 和表 32 分别为反应温度 450°C 和 500°C 时的实验结果。表中数据显示, 当反应温度为 450°C 时, 剂油比为 4 的液化气收率为 2.89%, 当剂油比增加到 12 时, 液化气收率增加为 3.52%; 当反应温度为 500°C 时, 剂油比为 4 的液化气收率为 5.91%, 当剂油比增加到 12 时, 液化气收率增加到 6.60%。可见液化气收率随剂油比增加而增加。

当反应温度为 450°C 时, 剂油比为 4 时的 C_3H_6 体积分数为 37.58%, 剂油比为 12 时的 C_3H_6 体积分数减小到 33.41%, 两者相差 1.12 倍; 当反应温度为 500°C 时, 剂油比为 4 时的 C_3H_6 体积分数 39.43%, 该值是剂油比为 12 时的 C_3H_6 体积分数的 1.17 倍, 可见高剂油比不利于增加 C_3H_6 体积分数, 即 C_3H_6 体积分数

随剂油比增加而减小。

表 31 450℃时不同剂油比液化气组分体积分数变化

剂油比	液化气 收率, %	体积分数, %						
		C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	<i>i</i> -C ₄ H ₈	<i>n</i> -C ₄ H ₈	C ₄ H ₆
4	2.89	9.02	37.58	32.98	3.68	6.01	2.92	0.00
6	2.99	10.83	36.26	35.10	3.86	4.77	2.46	0.00
8	3.11	11.22	35.76	36.79	3.89	3.80	2.31	0.00
10	3.21	12.85	34.44	37.06	4.26	3.38	2.15	0.00
12	3.52	13.13	33.41	38.88	4.63	2.93	1.99	0.00

表 32 500℃时不同剂油比液化气组成变化

剂油比	液化气 收率, %	体积分数, %						
		C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	<i>i</i> -C ₄ H ₈	<i>n</i> -C ₄ H ₈	C ₄ H ₆
4	5.96	10.54	39.63	28.99	4.03	5.38	3.21	0.00
6	6.05	11.06	38.38	32.06	4.25	3.86	3.02	0.00
8	6.33	11.38	37.48	33.59	4.30	3.32	2.85	0.00
10	6.48	13.14	34.60	35.20	4.62	3.29	2.56	0.00
12	6.69	13.07	33.79	36.09	4.87	2.91	2.54	0.00

C₃H₈ 体积分数的变化与之相反。当反应温度 450℃时, 剂油比为 4 时的 C₃H₈ 体积分数 9.02%, 剂油比为 12 时, C₃H₈ 体积分数增加到 13.13%, 两者相差 1.46 倍; 反应温度 500℃时, 剂油比为 4 时的 C₃H₈ 体积分数 10.54%, 剂油比为 12 时, C₃H₈ 体积分数增加到 13.07%, 两者相差 1.24 倍, 可见高剂油比可以增加 C₃H₈ 体积分数。

当反应温度为 450℃时, 剂油比为 4 时的 *i*-C₄H₈ 和 *n*-C₄H₈ 体积分数分别为 6.01%和 2.92%; 剂油比为 12 时的 *i*-C₄H₈ 和 *n*-C₄H₈ 体积分数分别减小到 2.93%和 1.99%; 当反应温度为 500℃时, 剂油比为 4 时的 *i*-C₄H₈ 和 *n*-C₄H₈ 体积分数分别为 5.38%和 3.21%; 剂油比为 12 时的 *i*-C₄H₈ 和 *n*-C₄H₈ 体积分数分别减小到 2.91%和 2.54%; 可见高剂油比不利于增加 *i*-C₄H₈ 和 *n*-C₄H₈ 体积分数, 即 *i*-C₄H₈ 和 *n*-C₄H₈ 体积分数均随剂油比增加而减小。

i-C₄H₁₀ 和 *n*-C₄H₁₀ 体积分数的变化与之相反。当反应温度为 450℃时, 剂油比为 4 时的 *i*-C₄H₁₀ 和 *n*-C₄H₁₀ 体积分数分别为 32.98%和 3.68%; 剂油比为 12 时, *i*-C₄H₁₀ 和 *n*-C₄H₁₀ 体积分数分别增加为 38.88%和 4.63%; 当反应温度 500℃时, 剂油比为 4 时的 *i*-C₄H₁₀ 和 *n*-C₄H₁₀ 体积分数分别为 28.99%和 4.03%; 剂油比为 12 时, *i*-C₄H₁₀ 和 *n*-C₄H₁₀ 体积分数分别增加为 36.09%和 4.87%。可见, 剂油比

增加, $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 和 $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 体积分数均增加。

对比不同剂油比下的液化气收率以及液化气组分, 发现反应温度 450°C 时液化气收率低于 500°C 时液化气收率。剂油比为 4 时 450°C 时液化气收率为 2.89%, 而 500°C 时液化气收率为 5.96%, 液化气收率的比值为 2.06; 随着剂油比的增加, 液化气收率的比值减小, 当剂油比增加到 12 时, 液化气收率的比值为 1.90, 说明在高剂油比下, 反应温度变化对液化气收率影响更小。

4.3.4 质量空速对液化气的影响

表 33 和表 34 为 FCC 汽油重馏分在不同质量空速下反应的时液化气收率和组分, 表 33 和表 34 分别为反应温度 450°C 和 500°C 时的实验结果。表中数据显示, 当反应温度为 450°C 时, 质量空速为 25 h^{-1} 的液化气收率为 2.65%, 当质量空速减小到 5 h^{-1} 时, 液化气收率却增加为 3.49%; 当反应温度为 500°C 时, 质量空速为 25 h^{-1} 的液化气收率为 5.91%, 当质量空速减小到 5 h^{-1} 时, 液化气收率增加为 6.60%。可见质量空速减小, 液化气收率增加。

表 33 450°C 时不同质量空速液化气组成变化

质量空速, h^{-1}	液化气收率, %	体积分数, %						
		C_3H_8	C_3H_6	$i\text{-C}_4\text{H}_{10}$	$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$	$i\text{-C}_4\text{H}_8$	$n\text{-C}_4\text{H}_8$	C_4H_6
25	2.65	8.98	40.28	32.28	3.35	5.10	2.75	0.00
20	2.74	9.64	39.22	33.18	3.51	4.75	2.71	0.00
15	2.82	10.40	38.34	34.48	3.57	3.70	2.64	0.00
10	3.11	11.22	36.06	36.79	3.89	3.50	2.31	0.00
5	3.49	13.79	33.24	37.47	4.42	3.24	2.04	0.00

表 34 500°C 时不同质量空速液化气组成变化

质量空速, h^{-1}	液化气收率, %	体积分数, %						
		C_3H_8	C_3H_6	$i\text{-C}_4\text{H}_{10}$	$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$	$i\text{-C}_4\text{H}_8$	$n\text{-C}_4\text{H}_8$	C_4H_6
25	5.91	9.85	41.30	28.78	4.01	4.86	3.24	0.00
20	5.97	10.35	40.19	30.35	4.03	4.23	3.15	0.00
15	6.20	11.34	39.35	31.61	4.18	3.47	2.90	0.00
10	6.33	11.38	37.48	33.59	4.30	3.32	2.85	0.00
5	6.60	14.02	35.65	34.06	4.63	3.06	2.42	0.00

当反应温度为 450°C 时, 质量空速为 25 h^{-1} 时的 C_3H_6 体积分数 40.28%, 质量空速为 5 h^{-1} 时 C_3H_6 体积分数减小到 33.24%, 两者相差 1.21 倍; 反应温度 500°C 时, 质量空速为 25 h^{-1} 时的 C_3H_6 体积分数 41.30%, 是质量空速为 5 h^{-1} 时的

C_3H_6 体积分数的 1.16 倍, 可见质量空速越大, C_3H_6 体积分数越高, C_3H_6 体积分数随质量空速增加而增加。

与 C_3H_6 体积分数变化相反, C_3H_8 体积分数随质量空速增加而减小。当反应温度为 450°C 时, 质量空速为 25 h^{-1} 时的 C_3H_8 体积分数 8.98%, 当质量空速为 5 h^{-1} 时的 C_3H_8 体积分数增加到 13.79%, 两者相差 1.54 倍; 反应温度 500°C 时, 质量空速为 25 h^{-1} 时的 C_3H_8 体积分数 9.85%, 当质量空速为 5 h^{-1} 时的 C_3H_8 体积分数增加到 14.02%, 两者相差 1.42 倍, 可见质量空速越大, C_3H_8 体积分数越低。

当反应温度为 450°C 时, 质量空速为 25 h^{-1} 时的 $i\text{-C}_4\text{H}_8$ 和 $n\text{-C}_4\text{H}_8$ 体积分数分别为 5.10% 和 2.75%; 质量空速为 5 h^{-1} 时的 $i\text{-C}_4\text{H}_8$ 和 $n\text{-C}_4\text{H}_8$ 体积分数分别减小到 3.24% 和 2.04%; 当反应温度为 500°C 时, 质量空速为 25 h^{-1} 时的 $i\text{-C}_4\text{H}_8$ 和 $n\text{-C}_4\text{H}_8$ 体积分数分别为 4.86% 和 3.24%; 质量空速为 5 h^{-1} 时的 $i\text{-C}_4\text{H}_8$ 和 $n\text{-C}_4\text{H}_8$ 体积分数分别减小到 3.06% 和 2.42%; 可见低质量空速不利于增加 $i\text{-C}_4\text{H}_8$ 和 $n\text{-C}_4\text{H}_8$ 体积分数, 即 $i\text{-C}_4\text{H}_8$ 和 $n\text{-C}_4\text{H}_8$ 体积分数均随质量空速增加而增加。

$i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 和 $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 体积分数的变化与之相反。当反应温度为 450°C 时, 质量空速为 25 h^{-1} 时的 $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 和 $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 体积分数分别为 32.28% 和 3.35%; 质量空速为 5 h^{-1} 时, $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 和 $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 体积分数分别增加为 37.47% 和 4.42%; 当反应温度 500°C 时, 质量空速为 25 h^{-1} 时的 $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 和 $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 体积分数分别为 28.78% 和 4.01%; 质量空速为 5 h^{-1} 时, $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 和 $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 体积分数分别增加为 34.06% 和 4.63%。可见质量空速减小, $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 和 $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 体积分数均增加。

对比不同质量空速下的液化气收率以及液化气组分, 发现反应温度 450°C 时液化气收率低于 500°C 时液化气收率, 质量空速为 25 h^{-1} 时 450°C 时液化气收率为 2.65%, 而 500°C 时液化气收率为 5.91%, 液化气收率的比值为 1.32, 随着质量空速的减小, 液化气收率的比值减小, 当质量空速减小到 5 h^{-1} 时, 液化气收率的比值为 1.12, 这说明在反应温度变化相同的情况下, 高质量空速对液化气收率影响更大。

上述分析说明, 增加剂油比和减小质量空速对液化气组分的变化趋势影响是相同的, 即液化气收率增加, C_3 和 C_4 烷烃体积分数增加, C_3 和 C_4 烯烃体积分数减小。但在相同反应温度下, 剂油比和质量空速对液化气组分的变化趋势的影响则有所不同, 剂油比的变化更能影响液化气中的 C_3 和 C_4 烷烃体积分数, 即 C_3 和 C_4 烷烃体积分数略高; 质量空速的变化更能影响液化气中的 C_3 和 C_4 烯烃

体积分数，即 C_3 和 C_4 烯烃体积分数略高。

4.4 单分子和双分子反应特征产物分析及区分

4.4.1 裂化机理比率 (CMR) 定义之一及其应用

Wielers 的“裂化机理比率 (简称 CMR)”定义为 $((C_1 + \sum C_2) / i-C_4^0)$ ，它表示在催化裂化反应中单分子裂化反应机理与双分子反应机理的发生比例。本论文实验结果表明，当反应温度低于 525°C 时，FCC 汽油重馏分在酸性催化剂上反应生成的干气，其 $\eta_{\text{dry gas}}$ 值大于 90%，即 90% 以上的干气来自于单分子裂化反应，这说明干气中 H_2 主要由单分子裂化反应所造成。由此，本文将 CMR 重新定义为 $((H_2 + C_1 + \sum C_2) / i-C_4^0)$ ，其中 H_2 ， C_1 ， $\sum C_2$ 和 $i-C_4^0$ 分别是 H_2 ， CH_4 ， C_2 烃和异丁烷的摩尔选择性，只有这样才能更加准确地描述在酸性催化剂上单分子裂化反应和双分子反应的发生比例，当 $CMR > 1$ 时，表示单分子裂化反应机理为主。当 $0 < CMR < 1$ 时，表示双分子反应机理为主。

表 35-37 列出 FCC 汽油重馏分在催化剂 C、B 和 A 上反应时 H_2 、 C_1 、 $\sum C_2$ 和 $i-C_4^0$ 等组分的摩尔数。由此可以计算出 FCC 汽油重馏分在催化剂 C、B 和 A

表 35 FCC 汽油重馏分在催化剂 C 上反应的裂化机理比率

反应温度/ ℃	摩 尔 分 数					CMR
	氢气	甲烷	乙烷	乙烯	异丁烷	
400	1.89	0.86	0.28	6.42	2.28	4.14
420	2.13	0.92	0.33	7.60	2.88	3.81
440	2.54	0.92	0.41	9.14	3.04	4.28
460	2.87	0.98	0.50	10.50	3.10	4.79
480	3.72	1.17	0.66	11.77	2.93	5.90
500	4.60	1.45	0.81	13.25	2.86	7.04
520	5.77	1.99	1.06	14.39	2.68	8.67

上反应时的 CMR (简称 CMR_C ， CMR_B 和 CMR_A)，按 CMR 从大到小排列的次序为： $CMR_C > CMR_B > CMR_A$ 。CMR 越大说明烃类在酸性催化剂上发生单分子裂化反应几率越大。由此可知，FCC 汽油重馏分在催化剂 C 上发生的单分子反应能力最大，催化剂 B 次之，在催化剂 A 上发生的单分子反应几率最小。 CMR_C 、 CMR_B 和 CMR_A 随反应温度的变化详见图 26。

表 36 FCC 汽油重馏分在催化剂 B 上反应的裂化机理比率

反应温度/ ℃	摩 尔 分 数					
	氢气	甲烷	乙烷	乙烯	异丁烷	CMR
400	2.97	1.55	0.98	7.23	11.00	1.16
420	3.27	1.52	1.04	8.67	10.69	1.36
440	4.53	2.02	1.42	10.45	9.34	1.97
460	4.08	1.71	1.40	11.82	8.69	2.19
480	4.53	1.81	1.61	13.00	8.55	2.45
500	5.75	2.33	1.96	13.93	7.24	3.31
520	6.52	2.84	2.23	15.22	6.94	3.86

表 37 FCC 汽油重馏分在催化剂 A 上反应的裂化机理比率

反应温度/ ℃	摩 尔 分 数					
	氢气	甲烷	乙烷	乙烯	异丁烷	CMR
400	4.45	2.94	0.51	2.49	9.31	1.12
420	3.66	2.56	0.54	2.89	15.33	0.63
440	3.35	2.28	0.63	3.74	18.47	0.54
460	3.03	2.09	0.74	4.29	21.29	0.48
480	2.81	2.28	0.86	5.19	21.08	0.53
500	3.08	2.70	0.99	5.99	22.26	0.57
520	3.35	3.42	1.16	6.76	21.69	0.68

图 26 所示， CMR_B 大于 CMR_A 。当反应温度为 400℃， CMR_B 和 CMR_A 分别为 1.16 和 1.12， CMR_B 略高。反应温度的升高， CMR_B 增大， CMR_A 先减

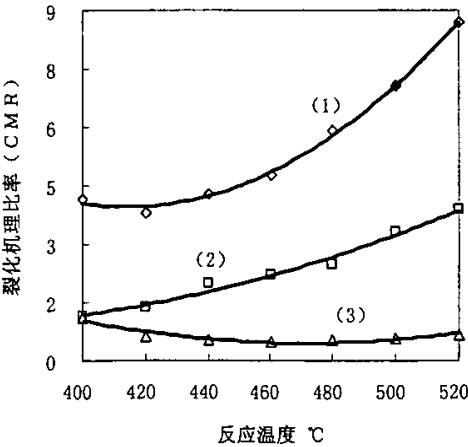


图 26 裂化机理比率随反应温度的变化

(1) 催化剂 C (2) 催化剂 B (3) 催化剂 A

小后增大。当反应温度为 460℃， CMR_B 增大为 2.19， CMR_A 出现极小值，其值

为 0.49。当反应温度为 520℃, CMR_B 增大为 3.86, CMR_A 增加为 0.68。上述数据说明: FCC 汽油重馏分在催化剂 B 上发生的单分子裂化反应几率较大, 单分子裂化反应几率随反应温度升高而增大。

CMR_C 随反应温度的变化与 CMR_B 相似。当反应温度为 400℃, CMR_C 为 4.14, 与相同反应温度下 CMR_B 相比, 相差 2.99。当反应温度为 520℃, CMR_C 增大为 8.67, CMR_B 增大为 3.86, 相差 4.81。上述数据说明: 1) FCC 汽油重馏分在催化剂 C 上发生的单分子裂化反应几率大于催化剂 B; 2) 反应温度越高, 在催化剂 C 上发生单分子裂化反应几率增大越快。3) 微反活性越低, 其单分子裂化反应几率越大。

CMR_C 、 CMR_B 和 CMR_A 的大小与催化剂 C、催化剂 B 和催化剂 A 的强 B 酸量和弱 B 酸量之比是一致的, 而与强 B 酸量的大小无关。表 6 数据显示, 从强 B 酸量和弱 B 酸量之比值来看, 催化剂 C 为 8.01, 催化剂 B 和催化剂 A 分别为 3.13 和 1.34。由此可见, 酸性催化剂的强 B 酸量和弱 B 酸量之比值越高, 其发生单分子裂化反应几率越大。从表 35 和表 36 数据可以看出, FCC 汽油重馏分在催化剂 B 上反应, 其干气组分的摩尔分数均高于催化剂 C, 这说明在催化剂 B 上发生单分子反应的数量高于催化剂 C; 又其异丁烷摩尔分数明显大于催化剂 C, 这说明在催化剂 B 上发生双分子反应的数量明显高于催化剂 C, 可见在催化剂 B 上发生单分子反应和双分子反应的数量都大于催化剂 C, 但是其单分子反应和双分子反应数量的比值, 即 CMR 却小于催化剂 C, 这说明单分子裂化反应几率与强 B 酸量和弱 B 酸量的比值有关, 但单分子反应的数量却与强 B 酸量有关。表 6 数据显示, 催化剂 B 的强 B 酸量为 $94.43\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$, 催化剂 C 为 $13.55\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$, 催化剂 B 的强 B 酸量明显大于催化剂 C。

从表 35 和表 37 数据可以看出, FCC 汽油重馏分在催化剂 C 上反应, 其干气组分的摩尔分数之和高于催化剂 A, 这说明在催化剂 C 上发生单分子反应的数量高于催化剂 A, 而催化剂 A 的异丁烷摩尔分数明显大于催化剂 C, 这说明在催化剂 A 上发生双分子反应的数量高于催化剂 C。表 6 数据显示, 催化剂 A 的弱 B 酸量为 $10.15\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$, 而催化剂 C 的弱 B 酸量仅为 $1.69\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$, 两者相差 $8.46\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$, 而催化剂 A 的强 B 酸量与比催化剂 C 是相同的, 强 B 酸量虽然相同, 但在催化剂 A 上发生单分子反应的数量却小于催化剂 C, 这说明在催化剂 A 上更容易发生双分子反应, 并且双分子反应几率与其弱 B 酸量有关, 由

此可得出在酸性催化剂上,单分子裂化反应与双分子反应之间存在一种相互竞争的关系。在催化剂 B 上,除生成异丁烷外,大量的 C_3H_6 也能够通过双分子氢转移反应生成 C_3H_8 ,甚至可能将部分 C_2H_4 通过双分子氢转移反应生成 C_2H_6 。表 6 数据显示,催化剂 B 的弱 B 酸量高达 $30.15\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$,该数据也表明双分子氢转移反应与酸性催化剂的弱 B 酸量相关。

综上所述,当反应温度为 500°C 时,FCC 汽油重馏分在酸性催化剂上反应,其 CMR 与酸性催化剂的强 B 酸量和弱 B 酸量定量关系为:

$$\text{CMR}=0.1759\times(\text{强 B 酸量})^{1.691}\times(\text{弱 B 酸量})^{-1.394}。$$

从表 35 和表 36 数据可以看出,FCC 汽油重馏分在催化剂 B 上反应,其干气组分的摩尔分数均高于催化剂 C。当反应温度为 400°C 时,两者干气组分摩尔分数之比为: H_2 为 1.57, CH_4 为 1.80, C_2H_6 为 3.51, C_2H_4 为 1.13; 异丁烷摩尔分数之比为 4.82, C_2H_6 和异丁烷摩尔分数之比较接近,而异丁烷是双分子氢转移反应的典型产物,由此可知 C_2H_6 摩尔分数之比较高可能由双分子氢转移反应所造成。从 Bassir 和 Wojciechowski^[84]实验结果可知,吸附在酸性催化剂表面的 C_2+ 也应该有双分子氢转移反应的途径。

表 35-37 数据显示,FCC 汽油重馏分在催化剂 B 和催化剂 C 上反应,其干气组分更多为 C_2H_4 ,而在催化剂 A 上反应,其干气组分更多为 H_2 和 CH_4 。但是,FCC 汽油重馏分在催化剂 A 和催化剂 C 上反应,其干气组分 C_2H_6 摩尔分数比较接近,唯独在催化剂 B 上反应,其干气组分 C_2H_6 摩尔分数较高,这与催化剂 B 的高双分子氢转移反应几率是一致的。

4.4.2 裂化机理比率定义之二及其应用

液化气中所有异构烷烃均来自于双分子氢转移反应,所有正构烷烃均来自于单分子裂化反应^[85, 86],以此为基础,定义裂化机理比率为正构烷烃和异构烷烃体积分数之比,即 $\text{LCMR}=\Sigma n\cdot C^0/\Sigma i\cdot C^0$,用来评估单分子裂化反应和双分子反应对液化气组成和汽油组成的影响。根据 LCMR 大小,大致反映单分子反应几率的变化。LCMR 越大,单分子裂化反应的几率越高,双分子氢转移反应几率越低,此时酸性催化剂的氢转移反应能力就越弱。本文还以液化气的烷烃和烯烃体积分数之比^[84]来定义大致讨论双分子氢转移反应几率,即 $\text{HTC}=\Sigma C^0/\Sigma C^+$ 。HTC 越大,双分子氢转移反应几率高于单分子裂化反应几率。FCC 汽油重馏分在酸

性催化剂上反应，其液化气的 LCMR 和 HTC 列于表 38~40。表 38~40 还列出了 C_3H_8/C_3H_6 ， $i-C_4H_{10}/i-C_4H_8$ 和 $n-C_4H_{10}/n-C_4H_8$ ，以各自大小变化大致讨论各烯烃的在酸性催化剂上的双分子氢转移反应几率。

表 38 催化剂 A 单分子和双分子反应几率的变化

反应温度/ ℃	体积分数				
	LCMR	HTC	C_3H_8/C_3H_6	$i-C_4H_{10}/i-C_4H_8$	$n-C_4H_{10}/n-C_4H_8$
400	0.33	0.79	0.19	7.02	1.15
420	0.34	0.91	0.23	8.32	1.36
440	0.38	0.97	0.27	8.73	1.47
460	0.39	1.05	0.29	9.71	1.57
480	0.44	1.01	0.31	8.05	1.55
500	0.48	0.96	0.32	7.29	1.54
520	0.53	0.91	0.32	6.64	1.54

表 38 数据显示，当反应温度为 400℃时，在催化剂 A 上，其 LCMR 和 HTC 分别为 0.33 和 0.79，这说明在催化剂 A 上双分子氢转移反应几率高于单分子裂化反应几率。当反应温度为 400℃时，在催化剂 A 上， C_3H_8/C_3H_6 为 0.19， $i-C_4H_{10}/i-C_4H_8$ 和 $n-C_4H_{10}/n-C_4H_8$ 分别为 7.02 和 1.15，这说明：1) 在催化剂 A 上，液化气中各烯烃双分子氢转移反应几率由大到小排列次序为： $i-C_4^=>n-C_4^=>C_3^=$ 。2) 在催化剂 A 上，双分子氢转移反应主要产物为 $i-C_4H_{10}$ 。

反应温度升高， C_3H_8/C_3H_6 和 $n-C_4H_{10}/n-C_4H_8$ 均增大， $i-C_4H_{10}/i-C_4H_8$ 略有减小。当反应温度为 520℃时， C_3H_8/C_3H_6 和 $n-C_4H_{10}/n-C_4H_8$ 分别为 0.32 和 1.54，与反应温度为 400℃时相比，分别增长了 65.6%和 34.0%，说明反应温度增加， C_3H_8 和 $n-C_4H_{10}$ 体积分数增加， $i-C_4H_{10}$ 体积分数减小。上述变化导致 LCMR 增加，当反应温度为 520℃时， $n-C^0/i-C^0$ 增加为 0.53，说明在催化剂 A 上，单分子反应几率增加，双分子氢转移反应几率减小。 C_3H_8 和 $n-C_4H_{10}$ 体积分数增加说明可以来自于单分子裂化反应。

表 39 数据显示，当反应温度为 400℃时，在催化剂 B 上，其 LCMR 和 HTC 分别为 1.96 和 1.13，这说明在催化剂 B 上双分子氢转移反应几率和单分子裂化反应几率大致相当。当反应温度为 400℃时，在催化剂 B 上， C_3H_8/C_3H_6 为 0.98， $i-C_4H_{10}/i-C_4H_8$ 和 $n-C_4H_{10}/n-C_4H_8$ 分别为 1.97 和 2.94，这说明：1) 在催化剂 A 上，液化气中各烯烃双分子氢转移反应几率由大到小排列次序为： $n-C_4^=>i-C_4^=>C_3^=$ 。2) 在催化剂 B 上，双分子氢转移反应产物为 $i-C_4H_{10}$ ， $n-C_4H_{10}$ 和 C_3H_8 。3) 在催

化剂 B 上, C_3H_6 通过双分子氢转移生成 C_3H_8 反应几率明显增加。

表 39 催化剂 B 单分子和双分子反应几率的变化

反应温度/ ℃	体积分数				
	LCMR	HTC	C_3H_8/C_3H_6	$i-C_4H_{10}/i-C_4H_8$	$n-C_4H_{10}/n-C_4H_8$
400	1.96	1.13	0.98	1.97	2.94
420	1.88	1.01	0.86	1.81	2.58
440	2.17	0.88	0.77	1.58	2.19
460	2.12	0.75	0.64	1.41	1.85
480	2.15	0.75	0.63	1.48	1.90
500	2.37	0.66	0.58	1.28	1.62
520	2.43	0.66	0.57	1.34	1.64

反应温度升高, LCMR 增加, HTC 减小, 当反应温度为 520℃时, LCMR 为 2.43, HTC 为 0.66, 这说明在催化剂 B 上双分子氢转移反应几率减小, 而单分子裂化反应几率增加。反应温度升高, C_3H_8/C_3H_6 , $n-C_4H_{10}/n-C_4H_8$ 和 $i-C_4H_{10}/i-C_4H_8$ 均减小。当反应温度为 520℃时, C_3H_8/C_3H_6 , $n-C_4H_{10}/n-C_4H_8$ 和 $i-C_4H_{10}/i-C_4H_8$ 分别为 0.57, 1.64 和 1.34, 说明反应温度增加, C_3H_8 , $n-C_4H_{10}$ 和 $i-C_4H_{10}$ 体积分数减小, 这说明在催化剂 C 上, C_3H_8 , $n-C_4H_{10}$ 和 $i-C_4H_{10}$ 主要来自双分子氢转移反应。

表 40 数据显示, 当反应温度为 400℃时, 在催化剂 C 上, 其 LCMR 和 HTC 分别为 1.76 和 0.17, 这说明在催化剂 C 上单分子裂化反应几率明显大于双分子氢转移反应几率。当反应温度为 400℃时, 在催化剂 C 上, C_3H_8/C_3H_6 为 0.12,

表 40 催化剂 C 单分子和双分子反应几率的变化

反应温度/ ℃	体积分数				
	LCMR	HTC	C_3H_8/C_3H_6	$i-C_4H_{10}/i-C_4H_8$	$n-C_4H_{10}/n-C_4H_8$
400	1.76	0.17	0.12	0.36	0.50
420	1.77	0.17	0.14	0.35	0.49
440	1.92	0.18	0.15	0.34	0.48
460	2.02	0.18	0.15	0.35	0.48
480	2.21	0.18	0.16	0.35	0.47
500	2.29	0.18	0.15	0.34	0.46
520	2.43	0.18	0.15	0.36	0.45

$i-C_4H_{10}/i-C_4H_8$ 和 $n-C_4H_{10}/n-C_4H_8$ 分别为 0.36 和 0.50, 这说明: 1) 在催化剂 C 上, C_3H_8 和 $n-C_4H_{10}$ 主要来自于单分子裂化反应。2) 在催化剂 C 上, C_3H_6 和 $i-C_4H_8$

也是单分子裂化反应产物。

反应温度升高, LCMR 增加, HTC 略有变化, 当反应温度为 520℃ 时, LCMR 为 2.43, HTC 为 0.18, 这说明在催化剂 C 上单分子裂化反应几率增加, 双分子氢转移反应几率几乎不变。反应温度升高, C_3H_8/C_3H_6 , $n-C_4H_{10}/n-C_4H_8$ 和 $i-C_4H_{10}/i-C_4H_8$ 均略有变化, 这也说明在催化剂 C 上, 液化气中主要组分主要来自于单分子裂化反应。

具有相同微反活性的酸性催化剂, 其双分子氢转移反应能力因分子筛类型不同而具有明显的差别。表 38 和表 39 数据显示, 在催化剂 A 上, C_3H_8/C_3H_6 明显小于在催化剂 B 上的 C_3H_8/C_3H_6 。当反应温度为 400℃ 时, 在催化剂 A 上, C_3H_8/C_3H_6 为 0.19; 在催化剂 B 上, C_3H_8/C_3H_6 为 0.98。这说明在催化剂 B 上, C_3H_6 通过双分子氢转移生成 C_3H_8 的反应几率明显大于催化剂 A。随着反应温度升高, 在催化剂 B 上, 双分子氢转移反应几率减小造成 C_3H_8/C_3H_6 减小; 在催化剂 A 上, C_3H_8/C_3H_6 增加, 这由单分子裂化反应几率增加所造成。 C_3H_8/C_3H_6 随反应温度的变化趋势如图 27 曲线(1)和(2)所示。

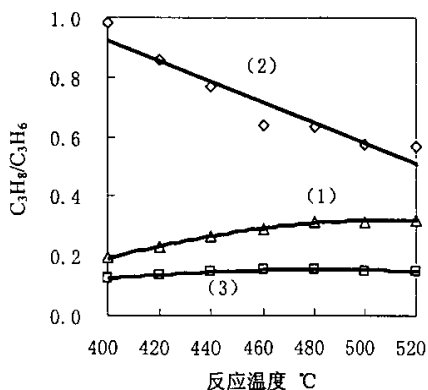


图 27 C_3H_8/C_3H_6 随反应温度的变化

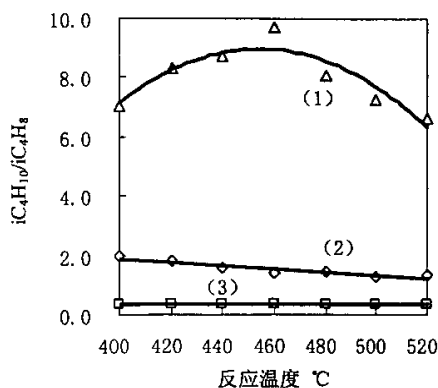


图 28 $i-C_4H_{10}/i-C_4H_8$ 随反应温度的变化

(1) 催化剂 A, MAT62; (2) 催化剂 B, MAT62; (3) 催化剂 C, MAT46。

$i-C_4H_{10}/i-C_4H_8$ 随反应温度的变化趋势如图 28 曲线(1)和(2)所示, 在催化剂 A 上, $i-C_4H_{10}/i-C_4H_8$ 明显大于在催化剂 B 上的 $i-C_4H_{10}/i-C_4H_8$ 。当反应温度为 400℃ 时, 在催化剂 A 上, $i-C_4H_{10}/i-C_4H_8$ 为 7.02, 在催化剂 B 上, $i-C_4H_{10}/i-C_4H_8$ 为 1.97, 这说明在催化剂 A 上, $i-C_4H_8$ 双分子氢转移为 $i-C_4H_{10}$ 的反应几率明显大于催化剂 B。

表 38 和表 39 数据显示, 在催化剂 A 上, HTC 小于在催化剂 B 上的 HTC。

当反应温度为 400℃时, 催化剂 A 的 HTC 为 0.79; 而催化剂 B 的 HTC 为 1.13。这说明在催化剂 B 上, 双分子氢转移反应几率大于催化剂 A。在催化剂 A 上, LCMR 小于在催化剂 B 上的 LCMR。当反应温度为 400℃时, 催化剂 A 的 LCMR 为 0.33; 而催化剂 B 的 LCMR 为 1.96。这说明在催化剂 B 上, 单分子裂化反应几率大于催化剂 A。

具有相同分子筛的催化剂, 其双分子氢转移反应因微反活性的高低而具有明显的差别。表 39 和表 40 数据显示, 在催化剂 C 上, C_3H_8/C_3H_6 明显小于在催化剂 B 上的 C_3H_8/C_3H_6 。当反应温度为 400℃时, 在催化剂 C 上, C_3H_8/C_3H_6 为 0.12; 在催化剂 B 上, C_3H_8/C_3H_6 为 0.98。上述数据说明, 在催化剂 C 上的双分子氢转移反应几率明显小于催化剂 B。随着反应温度升高, 在催化剂 C 上, C_3H_8/C_3H_6 有所增加, 在催化剂 B 上, C_3H_8/C_3H_6 有所减小, 如图 29 曲线(2)和(3)所示。在催化剂 C 上, 这说明在催化剂 C 上, C_3H_8 的生成主要来自于单分子裂化反应。

图 28 曲线(2)和(3)所示, 在催化剂 C 上的 $i-C_4H_{10}/i-C_4H_8$ 明显小于在催化剂 B 上的 $i-C_4H_{10}/i-C_4H_8$ 。当反应温度为 400℃时, 在催化剂 C 上, $i-C_4H_{10}/i-C_4H_8$ 为 0.36; 在催化剂 B 上, $i-C_4H_{10}/i-C_4H_8$ 为 1.97, 说明在催化剂 C 上, $i-C_4H_8$ 通过双分子氢转移生成 $i-C_4H_{10}$ 的反应几率较小。

表 39 和表 40 数据显示, 在催化剂 C 上, HTC 明显小于在催化剂 B 上的 HTC。当反应温度为 400℃时, 催化剂 A 的 HTC 为 0.17; 而催化剂 B 的 HTC 为 1.13。这说明在催化剂 B 上, 双分子氢转移反应几率明显大于催化剂 A。

4.4.3 丙烷, 异丁烯, 异丁烷和正丁烷等生成途径

表 41-43 为 FCC 汽油重馏分在催化剂 C、B 和 A 上反应, 其液化气组分质量收率随反应温度的变化。在上述分析的基础上, 由表中数据可以大致估算当 FCC 汽油重馏分在催化剂 C、B 和 A 上反应时, 其单分子裂化反应和双分子反应的比例。

当 FCC 汽油重馏分在催化剂 C 上反应时, 其产物 C_3H_8 来自于单分子裂化反应。表 41-43 数据显示, FCC 汽油重馏分在催化剂 A 上反应, 其 C_3H_8 质量收率为最低。催化剂 C 的 C_3H_8 质量收率稍高于催化剂 A。催化剂 B 的 C_3H_8 质量收率明显高于催化剂 C, 说明在催化剂 B 上, C_3H_8 主要来自于双分子氢转移反应。以催化剂 C 的 C_3H_8 为基础, 估算在催化剂 B 上反应生成的 C_3H_8 来自双分

子氢转移反应的比例，具体详见表 44。

表 41 催化剂 C 的液化气组分质量收率

反应温度, °C	质 量 收 率					
	丙烷	丙烯	异丁烷	正丁烷	异丁烯	正丁烯
400	0.11	0.84	0.10	0.03	0.26	0.05
420	0.18	1.27	0.16	0.05	0.45	0.10
440	0.24	1.55	0.20	0.07	0.56	0.13
460	0.33	2.12	0.27	0.10	0.74	0.19
480	0.40	2.44	0.29	0.11	0.80	0.22
500	0.52	3.30	0.36	0.14	1.01	0.30
520	0.60	3.79	0.39	0.16	1.04	0.33

表 42 催化剂 B 的液化气组分质量收率

反应温度, °C	质 量 收 率					
	丙烷	丙烯	异丁烷	正丁烷	异丁烯	正丁烯
400	1.23	1.20	1.00	0.35	0.49	0.11
420	1.25	1.39	1.07	0.36	0.57	0.13
440	1.51	1.88	1.09	0.38	0.67	0.17
460	1.65	2.46	1.24	0.44	0.85	0.23
480	1.88	2.82	1.39	0.52	0.91	0.26
500	1.97	3.27	1.31	0.51	0.99	0.30
520	2.31	3.88	1.50	0.61	1.09	0.36

表 43 催化剂 A 的液化气组分质量收率

反应温度, °C	质 量 收 率					
	丙烷	丙烯	异丁烷	正丁烷	异丁烯	正丁烯
400	0.04	0.21	0.23	0.02	0.03	0.02
420	0.10	0.43	0.54	0.05	0.06	0.03
440	0.21	0.76	0.99	0.10	0.11	0.07
460	0.31	1.02	1.49	0.17	0.15	0.10
480	0.46	1.40	1.90	0.23	0.23	0.14
500	0.65	1.97	2.49	0.34	0.33	0.21
520	0.82	2.47	2.85	0.43	0.41	0.27

当 FCC 汽油重馏分在催化剂 C 上反应时，其产物 $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 来自于单分子裂化反应。表 41-43 数据显示，FCC 汽油重馏分在催化剂 A 上反应，其 $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 质量收率为最低。催化剂 C 的 $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 质量收率高于催化剂 A。催化剂 B 的 $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 质量收率明显高于催化剂 C，说明在催化剂 B 上， $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 主要来自于双分子氢

转移反应。以催化剂 C 的 $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 为基础, 估算在催化剂 B 上反应生成的 $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 来自双分子氢转移反应的比例。具体详见表 44。

表 44 在催化剂 B 上 C_3H_8 和 $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 单分子和氢转移反应比例

反应温度, $^{\circ}\text{C}$	C_3H_8		$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$	
	双分子氢转移反应	单分子裂化反应	双分子氢转移反应	单分子裂化反应
400	0.91	0.09	0.92	0.08
420	0.86	0.14	0.86	0.14
440	0.84	0.16	0.82	0.18
460	0.80	0.20	0.79	0.21
480	0.79	0.21	0.79	0.21
500	0.74	0.26	0.72	0.28
520	0.74	0.26	0.74	0.26

当 FCC 汽油重馏分在催化剂 C 上反应时, 其产物 $i\text{-C}_4\text{H}_8$ 也主要来自于单分子裂化反应。表 41-43 数据显示, 当反应温度为 400°C 时, FCC 汽油重馏分在催化剂 A、B 和 C 上反应, 其 $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 和 $i\text{-C}_4\text{H}_8$ 质量收率之和 (简称 $\Sigma i\text{-C}_4$) 分别为 0.26%、1.49% 和 0.36%。以在催化剂 C 上反应的 $\Sigma i\text{-C}_4$ 为基础, 在催化剂 A 和催化剂 B 上反应的 $\Sigma i\text{-C}_4$ 质量收率与之相减而得到差值。这样就可以估算出, 当反应温度为 400°C 时, 在催化剂 B 和 A 上反应时, 由双分子裂化反应生成的 $i\text{-C}_4\text{H}_8$ 质量收率分别为 1.14% 和 0%。由此估算其双分子裂化反应的比例详见表 45。

表 45 在催化剂 B 和 A 上 $i\text{-C}_4\text{H}_8$ 单分子和双分子裂化反应比例

反应温度, $^{\circ}\text{C}$	催化剂 B		催化剂 A	
	双分子裂化反应	单分子裂化反应	双分子裂化反应	单分子裂化反应
400	0.76	0.24	0	1.0
420	0.63	0.37	0	1.0
440	0.57	0.43	0.31	0.69
460	0.52	0.48	0.39	0.61
480	0.53	0.47	0.49	0.51
500	0.41	0.59	0.52	0.48
520	0.45	0.55	0.56	0.44

综上所述, 在催化剂 C 上的 C_3H_8 主要源自于单分子裂化的反应。在催化

剂 B 上 C_3H_8 主要来自于 C_3H_6 的双分子氢转移反应。 C_4H_{10} 主要来自于双分子氢转移反应。 $i-C_4H_8$ 和 $n-C_4H_8$ 通过双分子氢转移反应生成 $i-C_4H_{10}$ 和 $n-C_4H_{10}$ 。在催化剂 C 上 $n-C_4H_{10}$ 主要来自于单分子裂化反应。

在催化剂 C 上, $i-C_4H_8$ 主要来自于单分子裂化反应。在催化剂 B 和催化剂 A 上, $i-C_4H_8$ 即可来自于单分子裂化反应, 又可来自于双分子裂化反应。在酸性催化剂上, $i-C_4H_{10}$ 均来自于双分子氢转移反应。

5 结 论

(1) 以惰性石英砂为载体, FCC 汽油重馏分在 FFB 上反应的气体产物收率及汽油烯烃质量分数等数据表明, 其热裂化反应起始温度为 525°C , 大于 600°C 时热裂化反应明显加剧。干气组成按体积分数从大到小排列次序为 $\text{CH}_4 > \text{H}_2 > \text{C}_2\text{H}_4 > \text{C}_2\text{H}_6$; 反应温度升高, CH_4 , C_2H_4 和 C_2H_6 体积分数增加, 而 H_2 体积分数减小; 液化气的主要组分为 C_3H_6 、 $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 和 C_3H_8 。

(2) 异构烷烃和烯烃均裂容易产生氢原子和甲基自由基, 它们进一步反应可以生成 H_2 和 CH_4 , 在低的反应温度下, 异构烷烃和烯烃更容易发生 C-H 键的均裂而产生氢原子; 乙基自由基进一步反应可以生成 C_2H_4 和 C_2H_6 , 异构烷烃和烯烃均裂产生少量的乙基自由基。反应温度升高, 甲基自由基和乙基自由基增加。

(3) 在酸性催化剂上, FCC 汽油重馏分在 300°C 时就可以发生催化裂化反应。当反应温度大于 525°C , 热裂化反应和催化裂化反应才共同发生作用。当反应温度小于 525°C 时, 干气是由单分子裂化反应所造成, 当反应温度大于 600°C 时, 干气主要由热裂化反应所产生。

(4) FCC 汽油重馏分在酸性催化剂上发生单分子裂化反应, 其干气组成按体积分数从大到小排列次序为 $\text{C}_2\text{H}_4 > \text{H}_2 > \text{CH}_4 > \text{C}_2\text{H}_6$ 。反应温度升高, C_2H_4 、 CH_4 和 H_2 体积分数减小, C_2H_6 体积分数增加。

(5) C_2H_4 生成是烷烃在酸性催化剂上生成五配位正碳离子, 该五配位正碳离子首次断裂生成 C_2H_4 和另一个五配位正碳离子, 新产生的五配位正碳离子以不同的方式断裂可以生成 H_2 , CH_4 , C_2H_6 和 C_2H_4 ; 反应温度升高, 生成 C_2H_4 , H_2 和 CH_4 的反应几率减小, 而生成 C_2H_6 的反应几率增加。 C_2H_4 另一种生成途径为: 烷烃在酸性催化剂上生成五配位正碳离子, 该五配位正碳离子断裂可以生成大量的 C_2 +三配位正碳离子而产生 C_2H_4 ,

(6) 文中首次定义“裂化机理比率 (CMR)”为 $((\text{H}_2 + \text{C}_1 + \sum \text{C}_2) / i\text{-C}_4^0)$, 其中 H_2 , C_1 , $\sum \text{C}_2$ 和 $i\text{-C}_4^0$ 分别是 H_2 , CH_4 , C_2 烃和异丁烷的摩尔选择性; 并将 CMR 与酸性催化剂的强 B 酸量和弱 B 酸量之比进行关联, 由此得到以下结论: 强 B 酸量和弱 B 酸量之比值越大, CMR 越高,

(7) 反应温度, 分子筛及微反活性等均可以影响产物的组成。不同的酸性催化剂, 其单分子裂化反应几率差别很大。在不同的酸性催化剂上发生单分子裂

化反应几率由大到小排列次序为：催化剂 C>催化剂 B>催化剂 A。其双分子氢转移反应几率由大到小排列次序为：催化剂 B>催化剂 A>催化剂 C。

(8) 当反应温度小于 525℃, FCC 汽油重馏分在酸性催化剂上反应生成的液化气组分 C_3H_8 既可来自于单分子裂化反应, 又可来自于 C_3H_6 的双分子氢转移反应; $i-C_4H_{10}$ 来自于双分子氢转移反应, $n-C_4H_{10}$ 主要来自于 $n-C_4H_8$ 双分子氢转移反应, 单分子裂化反应也可以产生少量 $n-C_4H_{10}$ 。 $i-C_4H_8$ 主要来自于单分子裂化反应, 双分子裂化反应也可以产生 $i-C_4H_8$ 。

致 谢

本论文是在许友好教授的悉心指导下完成的。论文期间的实验、学习和生活等各方面都得到导师的关爱与帮助。导师勤奋,严谨、踏实的科研作风和丰富的实践经验使我从多方面受到教育和启发,于学业于工作于人生都使我受益匪浅。在此谨向导师表示诚挚的敬意和衷心的感谢。

在实验和论文写作过程中,202组提供了一个自由、求实的学习和工作环境。在这里可以与龚剑洪博士,程丛礼博士后,刘宪龙硕士,杨轶男和刘守军高工无拘束的交流和沟通,这些沟通与交流丰富了我的知识,开阔我的视野,为我顺利完成实验和论文提供了可靠的保障,在此表示衷心的感谢!催化剂的老化是在201组完成的,期间得到了201组高永灿博士,马建国,杨义华,朱根权,崔素新和崔琰等的热心帮助,在此深表感谢!感谢205组候典国博士,马菱英,王丹平,刘振新和韩万芝等师傅默默无闻的辛苦工作,感谢她们给我提供及时准确的分析结果。感谢204组陈昀师傅提供实沸点蒸馏装置和关时至师傅帮我切割FCC汽油重馏分。感谢培训中心的老师和同学们创造了良好的学习和生活环境。

感谢镇海炼化公司关爱我学习、生活的各位领导和同事,他们的帮助始终伴随着我学习和实验,论文编写和答辩的整个过程。感谢休戚与共的学友傅晓钦,项祖红、李涛、高俊魁和刘泗斌的共勉和帮助!

特别感谢双方父母及家人给予的无限支持!

参考文献

- 1 程之光. 重油加工技术. 北京: 中国石化出版社, 1994, 360-378.
- 2 Serge R. Thermal and Catalytic Processes in Petroleum Refining. New York: Marcel Dekker, 2003. 434-458
- 3 Dean R R, Mauleon J L, Letzsoh W. Oil & Gas, 1982, 80(23):168
- 4 Elvin F J, Krikorian K V. Katalistiks 4th FCC Symp, 1983. 见: 陈俊武, 曹汉昌. 催化裂化工艺与工程. 北京: 中国石化出版社, 1995, 147.
- 5 李再婷, 谢朝钢, 许友好. 催化裂解工艺技术及其工业应用. 当代石油化工, 2001: 9 (10), 31~35.
- 6 许友好. 生产汽油组分满足欧III排放标准并增产丙烯的催化裂化工艺研究开发与工业应用, RIPP 鉴定材料之一, 2005.08.
- 7 许友好. 多产丙烯、低碳烯烃汽油的催化裂化工艺 (MIP-CGP) 在镇海炼化公司的工业应用总结, RIPP 鉴定材料之八, 2005.09.
- 8 陈俊武, 曹汉昌. 催化裂化工艺与工程. 北京: 中国石化出版社, 1995, 865.
- 9 Greensfelder B S, Voge H H, Good G M. Catalytic and thermal cracking of pure hydrocarbons_ mechanisms of reaction[J]. Ind Eng Chem, 1949, 41(11):2573~2584.
- 10 Sie T S. Acid-catalyzed cracking of paraffinic hydrocarbons. 2. evidence for the protonated cyclopropane mechanism from catalytic cracking experiments. Ind. Eng. Chem. Res, 1993, 32: 397~402.
- 11 Haag W O, Dessau R M. Duality of mechanism for acid-catalyzed paraffin cracking Proceedings of the 8th international congress on catalysis. Dechema, Berlin: 1984. II 305-316.
- 12 Haag W O, Dessau R M, Lago R M. Kinetics and mechanism of paraffin cracking with zeolite catalysts. Stud Surf Sci Catal, 1991, 60(3): 255-265.
- 13 Shertukde P V, Marcelin G, Sill G A. Study of the mechanism of the cracking of small alkane molecules on HY zeolites. Journal of Catalysis, 1992, 136:446-462.
- 14 Axel B, Anko K, Helmut W, etc. Hexahepane conversion in the evaluation of commercial fluid catalytic cracking catalysts. Ind. Eng. Chem. Res, 1998, 37: 873-881.
- 15 Souza M J B, Silva A O S, Fernandes V J. Catalytic cracking of C₅⁺ gasoline over HY zeolite. React. Kinet. Catal. Lett. 2003, 79(2):257-262.
- 16 Yingxian Zhao, Bamwenda G R, Wojciechowski B W. Cracking selectivity patterns in the presence of chain mechanisms. the cracking of 2-methylpentane. Journal of Catalysis, 1993, 142:465-489.
- 17 Rice F O. The thermal decomposition of organic compounds from the standpoint of free radicals. I saturated hydrocarbons. J. Am. Chem. Soc, 1931, 53:1959-1972.

- 18 Rice F O. The thermal decomposition of organic compounds from the standpoint of free radicals.III.the calculation of the products formed from paraffin hydrocarbons
J.Am.Chem.Soc, 1933,55(7):3035-3040.
- 19 Kossiakoff B A, Rice F O. Thermal decomposition of hydrocarbons ,resonance stabilization and isomerization of free radicals. J.Am.Chem.Soc, 1943,65(4):590-595.
- 20 Serge R. Thermal and catalytic processes in petroleum refining. New York: Marcel Dekker, 2003. 25
- 21 Hunter K C, East A L L. Properties of C-C bonds in n-alkanes: relevance to cracking mechanisms. J.Phys.Chem.A. 2002,106(7),1346-1356.
- 22 Wu guozhong, Katsumura Y K, Matsuura C.Comparison of liquid-phase and gas-phase pure thermal cracking of n-hexadecane. Ind Eng Chem.Res., 1996, 35(12): 4747-4754.
- 23 Serge R. Thermal and catalytic processes in petroleum refining. New York: Marcel Dekker,2003.38
- 24 Raseev S. Thermal and catalytic processes in petroleum refining. New York: Marcel Dekker, 2003.37-39
- 25 WL. Nelson. Petroleum Refining Engineering.New York, London,Tokyo: McGraw-Hill Book Co.1958.
- 26 Voge H H, Good G M. Thermal Cracking of Higher Paraffins, J.Am.Chem.Soc,1949, 71(2):593-597
- 27 Deepak K, Yatish T S, Edward B S. Thermal Cracking of n-Nonane, Ind Eng Chem Process Des Develop, 1972,11(4):605-612
- 28 Yatish T S, Edward B S, Kalapi D S. Coke Formation during Thermal Cracking of n-Octane, Ind Eng Chem Process Des Develop, 1976,15(4):518-524
- 29 Yatish T S, Edward B.S,Deepak K. Thermal Cracking of Hydrocarbon Mixtures. Mixtures of Octane-Nonane and Nonane- 2-Pentene, Ind Eng Chem Process Des Develop, 1973,12(3):344-351
- 30 Deepak K, Yatish T S, Edward B S. Thermal Cracking of 2-Pentene[J],Ind Eng Chem Process Des Develop, 1973, 12(3): 339-344
- 31 Volkan A G, April G C. Survey of propane pyrolysis literature. Ind Eng Chem Process Des Develop, 1977, 16(4): 429-436.
- 32 Sundaram K M, Froment G F. Modeling of thermal cracking kinetics.3.radical mechanisms for the pyrolysis of simple paraffins ,olefins,and their mixtures.
Ind.Eng.Chem.Fundam.,1978,17(3):174-182.
- 33 Raseev S. Thermal and catalytic processes in petroleum refining. New York: Marcel Dekker, 2003.34
- 34 Poutsma M L, Schaffer S R. Comparison of Thermal Cracking of the Isomeric Hexanes with That Catalyzed by Potassium Ion Exchanged Y Zeolite[J],The Journal of Physical Chemistry,

- 1973,77(2):158-166
- 35 Meerwein. 见: 陈俊武, 曹汉昌. 催化裂化工艺与工程. 北京: 中国石化出版社, 1995, 112.
- 36 Whitmore. The common basic of intramolecular rearrangements. *J Am Chem Soc*, 1932, 54(8): 3274-3283.
- 37 Gayer F H. The catalytic polymerization of propylene. *Ind Eng Chem*, 1933, 25(10): 1122-1127.
- 38 Whitmore F C. Mechanism of the polymerization of olefins by acid catalysts. *Ind Eng Chem*, 1934, 26(1): 94-95.
- 39 Hansford R C. Mechanism of Catalytic Cracking. *Ind Eng Chem*, 1947, 39(7): 849-852.
- 40 Hansford R C, Waldo P G, Drake L C, et al. Hydrogen exchange between deuterium oxide and hydrocarbons on silica-alumina catalyst. *Ind Eng Chem*, 1952, 44(5): 1108-1113.
- 41 Thomas C L. Chemistry of cracking catalysts. *Ind Eng Chem*, 1949, 41(11): 2564-2573.
- 42 Boronat M, Viruela P, Corma A. Theoretical study of the mechanism of zeolite-catalyzed isomerization reactions of linear butenes. *J. Phys. Chem. A*, 1998, 102(6): 982-989.
- 43 Sie T S. Acid-catalyzed cracking of paraffinic hydrocarbons. I. discussion of existing mechanisms and proposal of a new mechanism, *Ind. Eng. Chem. Res.* 1992, 31(8), 1881-1889.
- 44 Corma A, Orchilles A V. Current views on the mechanism of catalytic cracking. microporous and mesoporous materials. 2000, 35-36: 21-30
- 45 Buchanan J S, Santiesteban J G, Haag W O. Mechanistic considerations in acid-catalyzed cracking of olefins. *Journal of Catalysis*, 1996, 158(2): 279-287.
- 46 Kazansky V B, Frash M V, Santen R A. Quantumchemical study of the isobutane cracking on zeolites. *Applied catalysis A.: Gen*, 1996, 46(1): 25-247.
- 47 Hiraoka K, Kebarle P. Stabilities and energetics of pentacoordinated carbonium ions. The isomeric protonated ethane ions and some higher analogs: protonated propane and protonated butane. *J. Am. Chem. Soc*, 1976, 98(20): 6119-6125.
- 48 Olah G A, Mo Y K, Olah J A. Electrophilic reactions at single bonds. IX. intermolecular hydrogen exchange and alkylation (alkylolysis) of alkanes with alkylcarbenium fluoroantimonates. *J. Am. Chem. Soc.* 1973, 95(15): 4939-4951.
- 49 Pansing W F. The catalytic cracking of hexadecane-effects of impurities, olefins, and steam. *J. Phys. Chem*, 1965, 69(2): 392-399.
- 50 Narbeshuber T F, Brait A, Seshan K, et al. The influence of extraframework aluminum on H-FAU catalyzed cracking of light alkanes. *Applied catalysis A.: Gen*, 1996, 46(1): 119-129.
- 51 Kotrel S, Knozinger H, Gates B C. The Haag-Dessau mechanism of protolytic cracking of alkanes[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2000, 35-36: 11-20.
- 52 Krannila H, Haag W O, Gates B C. Monomolecular and bimolecular mechanisms of paraffin cracking: n-butane cracking catalyzed by HZSM-5. *Journal of catalysis*. 1992, 135(1): 115-124.

- 53 Narbeshuber T F, Vinek H, Lercher J A. Monomolecular conversion of light alkanes over HZSM-5. *Journal of catalysis*.1995,157(2): 388-395
- 54 Sommer J, Sassi A, Hachoumy M. Similarities and differences in activation of small alkanes by liquid and solid strong acids: An NMR, MS, and UV spectroscopic study. *Journal of catalysis*.1997,171(2): 391-397.
- 55 Sommer J, Habermacher D, Hachomy M,et al. The H/D exchange reaction occurring at low temperature between small alkanes and D₂O exchanged solid acids. III. The role of alkenes and carbenium ions as reaction intermediates. *Applied atalysis A.:Gen*,1996,146(1):193-205.
- 56 Sommer J, Jost R, Hachoumy M. Activation of small alkanes on strong solid acids: mechanistic approaches. *Catalysis Today*.1997,38(3): 309-319.
- 57 McVicker G B, Kramer G M, Ziemiak J J. Conversion of isobutane over solid acids--a sensitive mechanistic probe reaction. *Journal of catalysis*. 1983, 83(2): 286-300.
- 58 Kissin Y V. Chemical Mechanism of Hydrocarbon Cracking over Solid Acidic Catalysts. *Journal of catalysis*. 1996, 163(1): 50-62..
- 59 Kissin Y V. Primary products in hydrocarbon cracking over solid acidic catalysts under very mild conditions: relation to cracking mechanism. *Journal of catalysis*.1998,180(1):101-105.
- 60 Lombardo E A,Hall W K. The mechanism of isobutane cracking over amorphous and crystalline aluminosilicates. *Journal of catalysis*.1988,112(2): 565-578.
- 61 Engelhardt J,Hall W K. Contribution to the understanding of the reaction chemistry of isobutane and neopentane over acid catalysts, I. *Journal of catalysis*.1990,125(2): 472-487.
- 62 Comar A,Miguel P J,Orchilles A V. The Role of Reaction Temperature and Cracking Catalyst Characteristics in Determining the Relative Rates of Protolytic Cracking, Chain Propagation, and Hydrogen Transfer . *Journal of catalysis*.1994,145(1): 171-180.
- 63 Shertukde P V,Marcelin G,Sill G A. Study of the mechanism of the cracking of small alkane molecules on HY Zeolites .1992,136(2): 446-462.
- 64 Wielers A F H, Vaarkamp M, Post M F M. Relation between properties and performance of zeolites in paraffin cracking. *Journal of catalysis*. 1991, 127: 51-66.
- 65 Corma A, Miguel P J, Orchilles A V. The role of reaction temperature and cracking catalyst characteristics in determining the relative rates of protolytic cracking, chain propagation, and hydrogen transfer. *Journal of catalysis*.1994, 145: 171-180
- 66 Lukyanov D B, Shtral V I, Khadzhiev S N. A kinetic model for the hexane cracking reaction over H-ZSM-5. *Journal of catalysis*.1994, 146: 87-92.
- 67 Abbot J, Wojciechowski B W. Hydrogen transfer reactions in the catalytic cracking of paraffins. *Journal of catalysis*.1987, 107: 451-462
- 68 Abbot J, Wojciechowski B W. The effect of temperature on the product distribution and kinetics of reactions of n-hexadecane on HY zeolite. *Journal of catalysis*. 1988,

109: 274-283

- 69 许友好, 龚剑洪, 叶宗君, 等. 大庆蜡油在酸性催化剂上反应机理的研究. 石油学报(石油加工), 待发表.
- 70 Xu youhao, Wang xieqing. Study on reaction mechanism for cracking FCC gasoline on acid catalyst. China petroleum processing and petrochemical technology. 2004, 1(1): 23-28
- 71 Mirodatos C, Barthomeuf D. Cracking of n-decane on zeolite catalysts: enhancement of light hydrocarbon formation by the zeolite field gradient. Journal of catalysis. 1989, 114(1): 121-135.
- 72 Corma A, Gonzalez-Alfaro V, Orchilles A V. The role of pore topology on the behaviour of FCC zeolite additives. Applied catalysis A.: Gen, 1999, 187(2): 245-254.
- 73 吴治国, 张玉兰, 韩崇家, 等. 几种固体酸催化剂表面酸性研究. 华东理工大学学报, 2000, 26 (2): 144 - 148.
- 74 林世雄. 石油炼制工程. 北京: 石油工业出版社, 1988. 302.
- 75 Greensfelder B S, Voge H H. Catalytic cracking of pure hydrocarbons-Cracking of olefins. Ind Eng Chem, 1945, 37(10): 983-988.
- 76 Panagiotis G S, Eli R. Comparison of the performance of ZSM-5, β -zeolite, Y, USY, and their composites in the catalytic cracking of n-octane, 2,2,4-trimethylpentane, and 1-octene. Ind Eng Chem Res, 1994, 33(4): 800-813.
- 77 Buekens A G, Froment G F. Thermal Cracking of Isobutane, Ind Eng Chem Res, 1971, 10(3): 309-315
- 78 Raseev S. Thermal and Catalytic Processes in Petroleum Refining. New York: Marcel Dekker, 2003. 21 ~ 51
- 79 Wu Guozhong, Yosuke Katsumura. Radiation Effect on the Thermal Cracking of n-Hexadecane. 1. Products from Radiation-Thermal Cracking, Ind Eng Chem Res, 1997, 36: 1973-1978
- 80 Grootjans J, Vanrysselberghe V, Vermeiren W. Integration of the total petrochemicals-UOP olefins conversion process into a naphtha steam cracker facility. Catalysis today, 2005, 106: 57-61.
- 81 Wojciechowski B W, Corma A. Catalytic cracking catalysts, chemistry, and kinetics. Marcel Dekker, Inc. New York. 1986: 153.
- 82 Cumming K A, Wojciechowski B W. Hydrogen transfer, coke formation, and catalyst decay and their role in the chain mechanism of catalytic cracking. Catal. Rev. Sci. Eng, 1996, 38(1): 101-157.
- 83 Xu Y H, Wang X Q. Study on disproportionation reaction of FCC gasoline on acid catalyst. China Petroleum Processing and Petrochemical Technology, 2004, (2): 35-40.
- 84 Bassir M, Wojciechowski B W. The protolysis of hexanes over a USHY zeolite. Journal of Catalysis, 1996, 158: 279-287.
- 85 Brait A, Seshan K, Lercher J A. Evaluation of commercial FCC catalysts for hydrocarbon

- conversion: I physicochemical characterization and n-Hexane conversion. *Appl Catal A: General*. 1998, 169(2): 299-313
- 86 Brait A, Koopmans A, Weinstabl H, etc. Hexadecane conversion in the evaluation of commercial fluid catalytic cracking catalysts. *Ind Eng Chem Res*, 1998, 37(3): 873-881.

插图或附表清单

表 1	沧州 FCC 汽油重馏分的性质	15
表 2	燕山 FCC 汽油重馏分的性质	15
表 3	催化剂 A 的性质	15
表 4	催化剂 B 的性质	16
表 5	催化剂 C 的性质	16
表 6	酸性催化剂酸类型及其酸量	16
表 7	FCC 汽油重馏分热裂化反应产物分布	22
表 8	FCC 汽油重馏分在催化剂 A 上催化裂化反应产物分布	23
表 9	FCC 汽油重馏分在催化剂 C 上催化裂化反应产物分布	23
表 10	在催化剂 A 上催化裂化反应汽油族组成随反应温度变化	27
表 11	热裂化反应汽油族组成随反应温度变化	28
表 12	热裂化反应干气组成随反应温度变化	30
表 13	在催化剂 A 上催化裂化反应干气组成随反应温度变化	30
表 14	在催化剂 C 上催化裂化反应干气组成随反应温度变化	31
表 15	热裂化反应液化气组成随反应温度变化	41
表 16	在催化剂 A 上催化裂化反应液化气组成随反应温度变化	42
表 17	在催化剂 C 上催化裂化反应液化气组成随反应温度变化	43
表 18	FCC 汽油重馏分在催化剂 A 上反应产物分布	48
表 19	FCC 汽油重馏分在催化剂 B 上反应产物分布	48
表 20	FCC 汽油重馏分在催化剂 C 上反应产物分布	49
表 21	在催化剂 A 上干气组成随反应温度变化	49
表 22	在催化剂 C 上干气组成随反应温度变化	50
表 23	在催化剂 B 上干气组成随反应温度变化	50
表 24	450℃时不同剂油比干气组成变化	52
表 25	500℃时不同剂油比干气组成变化	53
表 26	450℃时不同质量空速干气组成变化	54
表 27	500℃时不同质量空速干气组成变化	54
表 28	在催化剂 A 上液化气组成随反应温度变化	58

表 29	在催化剂 B 上液化气组成随反应温度变化.....	59
表 30	在催化剂 C 上液化气组成随反应温度变化.....	59
表 31	450℃时不同剂油比液化气组分体积分数变化	64
表 32	500℃时不同剂油比液化气组成变化	65
表 33	450℃时不同质量空速液化气组成变化	66
表 34	500℃时不同质量空速液化气组成变化	66
表 35	FCC 汽油重馏分在催化剂 C 上反应的裂化机理比率.....	68
表 36	FCC 汽油重馏分在催化剂 B 上反应的裂化机理比率.....	69
表 37	FCC 汽油重馏分在催化剂 A 上反应的裂化机理比率.....	68
表 38	催化剂 A 单分子和双分子反应几率的变化.....	72
表 39	催化剂 B 单分子和双分子反应几率的变化.....	73
表 40	催化剂 C 单分子和双分子反应几率的变化.....	73
表 41	催化剂 C 的液化气组分质量收率	75
表 42	催化剂 B 的液化气组分质量收率	76
表 43	催化剂 A 的液化气组分质量收率	76
表 44	在催化剂 B 上 C_3H_8 和 $n-C_4H_{10}$ 单分子和氢转移反应比例	77
表 45	在催化剂 B 和 A 上 $i-C_4H_8$ 单分子和双分子裂化反应比例	77
图 1	FCC 小型固定流化床装置.....	17
图 2	热裂化反应汽油中烯烃和芳烃质量分数随温度的变化.....	21
图 3	催化剂 A 催化裂化和热裂化干气收率随反应温度的变化.....	24
图 4	催化剂 C 催化裂化和热裂化干气收率随反应温度的变化.....	24
图 5	CH_4 体积分数随反应温度的变化.....	32
图 6	H_2 体积分数随反应温度的变化	33
图 7	C_2H_4 体积分数随反应温度的变化 图 8 C_2H_6 体积分数随反应温度的变化.....	34
图 9	CH_4 体积分数随反应温度的变化 图 10 H_2 体积分数随反应温度的变化	35
图 11	C_2H_4 体积分数随反应温度的变化 图 12 C_2H_6 体积分数随反应温度的变化	36
图 13	$i-C_4H_{10}$ 及其自由基主要反应.....	38
图 14	C_3H_6 体积分数随反应温度的变化 图 15 C_3H_8 体积分数随反应温度的变化	44
图 16	$i-C_4H_8$ 体积分数随反应温度的变化 图 17 $i-C_4H_{10}$ 体积分数随反应温度的变化	45

图 18 3-甲基戊烷在 HZSM-5 上以五配位正碳离子为过渡态的反应途径.....	55
图 19 3-甲基戊烷在酸性催化剂 HZSM-5 上生成乙烯的反应途径.....	57
图 20 C_3H_8 体积分数随反应温度的变化 图 21 $i-C_4H_{10}$ 体积分数随反应温度的变化	60
图 22 C_3H_6 体积分数随反应温度的变化 图 23 $i-C_4H_8$ 体积分数随反应温度的变化.....	61
图 24 $n-C_4H_{10}$ 体积分数随反应温度的变化 图 25 $n-C_4H_8$ 体积分数随反应温度的变化.....	62
图 26 裂化机理比率随反应温度的变化	69
图 27 C_3H_8/C_3H_6 随反应温度的变化 图 28 $i-C_4H_{10}/i-C_4H_8$ 随反应温度的变化	74

在学研究成果

- 1) 参与多产丙烯、低烯烃汽油催化裂化工艺 MIP-CGP 工业应用。
- 2) 许友好, 龚剑洪, 叶宗君. 大庆蜡油在酸性催化剂上反应机理的研究[J]. 石油学报(石油加工). 已收录。
- 3) 叶宗君, 许友好, 汪燮卿. FCC 汽油重馏分的催化裂化和热裂化产物及其组成的研究[J]. 石油学报(石油加工). 已收录。
- 4) 叶宗君, 许友好. FCC 汽油重馏分的单分子反应和双分子反应特征产物及其生成途径的研究(1), 待发表。
- 5) 叶宗君, 许友好. FCC 汽油重馏分的单分子反应和双分子反应特征产物及其生成途径的研究(2), 待发表。