

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C07C 2/06 (2006.01)

B01J 21/16 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510008986.8

[45] 授权公告日 2008 年 1 月 23 日

[11] 授权公告号 CN 100363314C

[22] 申请日 2005.2.28

[21] 申请号 200510008986.8

[73] 专利权人 中国石油化工股份有限公司

地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲 6 号

共同专利权人 中国石油化工股份有限公司石油
化工科学研究院

[72] 发明人 张 昕 王建伟 钟 进 姚志龙
刘爱松 高俊魁

[56] 参考文献

US4777316A 1988.10.11

CN1245203A 2000.2.23

低沸点混合烯烃叠合生产柴油. 陈文艺
等. 石油化工高等学校学报, 第 17 卷第 2 期.
2004

审查员 邢维伟

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 徐 舒 庞立志

权利要求书 1 页 说明书 11 页 附图 1 页

[54] 发明名称

一种由含丁烯的 C₄组分叠合生产柴油的方法

[57] 摘要

一种由含丁烯的 C₄组分叠合生产柴油的方法, 包括先使所述的 C₄组分进行丁烯叠合反应, 然后分离叠合反应液体产物中的汽油馏分和柴油馏分, 再使所述的汽油馏分中的烯烃进行汽油叠合反应。该法将 C₄ 组分经过两段叠合, 不仅可降低每步反应的压力, 还可增加叠合产物中柴油的收率。

1、一种由含丁烯的 C₄ 组分叠合生产柴油的方法，包括先使所述的 C₄ 组分在固定床中进行丁烯叠合反应，然后分离叠合反应液体产物中的汽油馏分和柴油馏分，再使所述的汽油馏分中的烯烃在固定床中进行汽油叠合反应，所述的丁烯叠合反应的催化剂包括 1~20 质量%的 NiO、40~80 质量%的 HZSM-5 沸石和 10~50 质量%的氧化铝，HZSM-5 沸石的 SiO₂/Al₂O₃ 摩尔比为 90~320。

2、按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述的丁烯叠合反应条件为 300~450℃、0.5~2.0MPa，汽油叠合的反应条件为 180~280℃、1.0~2.0MPa。

3、按照权利要求 2 所述的方法，其特征在于丁烯叠合反应时 C₄ 组分与丁烯叠合催化剂接触的质量空速为 1~5 小时⁻¹，汽油叠合反应时汽油馏分与汽油叠合催化剂接触的质量空速为 0.7~2.0 小时⁻¹。

4、按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述的汽油叠合反应的催化剂包括 1~12 质量%的 NiO、45~82 质量%的无定型硅酸铝和 10~50 质量%的氧化铝。

5、按照权利要求 4 所述的方法，其特征在于所述的无定型硅酸铝的 SiO₂/Al₂O₃ 摩尔比为 6~10。

6、按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于将汽油叠合产物与丁烯叠合产物混合后进行气液分离，然后将液体中汽油馏分与柴油馏分分离，再将汽油馏分进行叠合反应。

7、按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述 C₄ 组分中丁烯的含量为 20~100 质量%，汽油馏分中烯烃的含量为 35~100 质量%。

8、按照权利要求 7 所述的方法，其特征在于所述 C₄ 组分中丁烯的含量为 40~100 质量%，汽油馏分中烯烃的含量为 45~85 质量%。

一种由含丁烯的 C₄ 组分叠合生产柴油的方法

技术领域

本发明为一种由含丁烯的 C₄ 组分叠合生产柴油的方法，具体地说，是一种通过丁烯叠合生产柴油的方法。

背景技术

随着我国原油加工能力和乙烯产量的不断提高，催化裂化装置和蒸汽裂解装置都副产大量的液化气，而近年来随着民用天然气的日益普及，液化气直接作为燃料使用的市场需求越来越小。因此，大量液化气急需寻找新的化工利用途径。

液化气中含有相当量的丁烯，经叠合反应可生产叠合汽油和叠合柴油。由于叠合汽油中烯烃含量高，不能满足现在车用汽油的使用标准，而叠合柴油具有十六烷值高、凝点低等优点，可作为高品质柴油的调和组分，从而给企业带来较好的经济效益。

烯烃叠合工艺早期使用的催化剂为均相催化剂，典型的均相催化剂为镍络合物。均相催化反应条件温和，反应活性和选择性高，主要用于生产叠合汽油和化工产品，但反应后产物和催化剂分离困难，反应中使用的溶剂污染环境，而且操作费用较高，现已逐渐被非均相催化剂所取代。

低碳烯烃叠合的非均相催化剂为固体酸催化剂，主要包括固体磷酸盐催化剂，以及以结晶硅酸盐或以无定型硅酸铝为载体、负载金属活性组分的催化剂。固体磷酸盐催化剂容易泥化、寿命短并不可再生，失活的磷酸盐催化剂容易造成环境污染，因此，现应用、研究较多的是后两种催化剂。

EP0439865A1 提供了一种以含 C₂~C₆ 烯烃的烃原料合成液态烃的方法，该方法使所述原料在 150~295℃ 下通过含结晶载体催化剂的反应器，催化剂颗粒在反应器中的停留时间至少为 1 小时。其所述结晶载体包括 HZSM-5 和丝光沸石，并且含有 Ni。该专利采用 10.3 wt% Ni/丝光沸石催化剂，在 215℃、3.0MPa、重量时间空速为 1 小时⁻¹ 的条件下，以含 50% 丁烯和 50% 丁烷的混合物为原料进行丁烯叠合反应 210 小时，76% 的丁烯转化成包括汽油、柴油和润滑油等在内的常温下为液态的烃。

US4, 551, 438 公开了一种使含 C₆~C₉ 烯烃的汽油原料齐聚生产高沸点产品的催化剂。该催化剂以含镍的 HZSM-5、HZSM-11 为活性组分，掺和一定量的氧化铝制成，在 177℃、5.5MPa 的条件下，C₆~C₉ 烯烃的转化率达到 70%。催化剂用烷基卤化铝处理后，活性提高，反应温度下降至 120℃ 左右。所述含镍的 HZSM-5 采用离子交换法制备。

US4, 542, 251 公开的液体烯烃齐聚方法使用含镍的 HZSM-5、HZSM-11

为活性组分, 在 45~450° F 的条件下使 C₂~C₂₀ 的烯烃齐聚。这种催化剂添加 Zn 组分后, 可使催化活性明显提高。如将 Ni 引入 Zn-HZSM-5 中制成 Ni-Zn-HZSM-5 沸石, 则达到同样的烯烃转化率, 并且其它反应条件相同时, 反应温度可下降约 120° F, 且催化剂积炭速率明显减小。

CN1046432C 公开了一种丁烯齐聚催化剂, 采用氧化铝和 X-无定型硅酸铝作为复合载体, 负载 0~15 重%的 NiO。催化剂在 110°C、3.8MPa、重量时间空速 1.0 小时⁻¹的条件下进行混合丁烯叠合反应, 丁烯转化率为 87.17%, C₈ 烯烃选择性为 66.57%, C₁₂ 烯烃选择性为 22.72%。该催化剂对水、硫化物、氧化物、二烯烃等杂质较为敏感, 与上述杂质接触后, 容易失活。

CN1442398A 公开了一种通过叠合反应降低含烯烃汽油的烯烃含量并副产柴油的催化剂。该催化剂使用平均孔径为 10~15 纳米的大孔复合载体, 通过负载硫酸镍和氧化锡制得催化剂, 其所用复合载体由氧化铝和二氧化硅组成。使用该催化剂, 在 60~380°C、0.5~6.0MPa, 体积时间空速 0.5~5.0 小时⁻¹的反应条件下, 可使叠合汽油烯烃含量下降 10~50 个百分点, 叠合柴油收率约 25 重量%。

CN1390917A 公开了一种催化裂化汽油叠合降烯烃的催化剂。该催化剂包含两种 VIII 族金属硫酸盐和 γ -Al₂O₃ 载体, 其中主活性组分为 NiSO₄, 副活性组分为 Fe₂(SO₄)₃ 或 CoSO₄。在 150~200°C、1.5~3.0MPa、体积时间空速为 0.5~2.0 小时⁻¹的条件下, 可使烯烃含量大于 40 体积%的催化裂化汽油烯烃降至 35 体积%以下, 同时副产 15~20 质量%的柴油馏分。

CN1245203A 公开了一种含烯烃汽油经叠合制取柴油馏分的催化剂, 该催化剂由选自 Ag、Ba、V 和 Mo 的金属组分、无定型硅酸铝和氧化铝组成。以含烯烃 85 质量%的汽油为原料, 在 250°C、3.0MPa、原料质量时间空速为 0.71 小时⁻¹的条件下, 与含 Ag 0.466 重量%的催化剂接触反应 4 小时后, 反应物中馏程 200°C 以上的液体烃收率为 54 重%。

综上所述, 现有大多数烯烃叠合工艺和催化剂适于生产叠合汽油; 就生产叠合柴油而言, 均存在收率较低或者反应压力较高等不足。

发明内容

本发明的目的是提供一种由含丁烯的 C₄ 组分叠合生产柴油的方法, 该方法可以在较低的反应压力下, 获得较高的柴油收率。

本发明提供的由含丁烯的 C₄ 组分叠合生产柴油的方法, 包括先使所述的 C₄ 组分进行丁烯叠合反应, 然后分离叠合反应液体产物中的汽油馏分和柴油馏分, 再使所述的汽油馏分中的烯烃进行汽油叠合反应。

本发明方法通过二次叠合的方法, 使 C₄ 组分中的丁烯先进行叠合, 再将叠合反应液体产物中汽油馏分与柴油馏分分离, 然后使汽油馏分中的烯烃进一步叠合以生成更多的柴油组分。C₄ 组分经二次叠合, 不仅可使每步反应的压力降

低，还可增加总的叠合产物中的柴油收率。

附图说明

图1为本发明方法较为优选的一种流程示意图。

具体实施方式

本发明方法先使C₄组分中的丁烯在一定的反应条件下进行叠合反应生成柴油，将丁烯叠合反应产物中未反应的气体组分排出体系，并分离液体产物中的汽油馏分与柴油馏分，再使汽油馏分中的烯烃在较缓和的条件下进一步叠合以生成更多的柴油馏分。

所述的丁烯叠合反应的条件为300~450℃、0.5~2.0MPa，汽油叠合的反应条件为180~280℃、1.0~2.0MPa。

丁烯叠合反应时原料C₄组分与丁烯叠合催化剂接触的质量空速优选1~5小时⁻¹。汽油叠合反应时原料汽油馏分与汽油叠合催化剂接触的质量空速优选0.7~2.0小时⁻¹。

所述的丁烯叠合催化剂包括1~20质量%的NiO、40~80质量%的HZSM-5沸石和10~50质量%的氧化铝。其中HZSM-5沸石的SiO₂/Al₂O₃摩尔比优选90~320。

所述的汽油叠合催化剂包括1~12质量%的NiO、45~82质量%的无定型硅酸铝和10~50质量%的氧化铝。其中无定型硅酸铝的SiO₂/Al₂O₃摩尔比优选6~10。

本发明提供的丁烯叠合催化剂的制备方法包括将HZSM-5沸石和氧化铝粉混匀，加入少量水，也可加入胶溶剂，如稀硝酸充分揉捏至匀，然后挤条成型，干燥、焙烧后得到载体。将所述载体在450~650℃用水蒸气处理2~10小时，水蒸气的用量为载体质量的10~30倍。然后用水溶性镍盐的溶液浸渍，浸渍温度为60~90℃，浸渍液/固比为1~3:1。浸渍后将固体干燥，在惰气中于400~550℃焙烧，优选的惰气为氮气。

所述的汽油叠合催化剂制备方法，包括将无定型硅酸铝、氧化铝粉和少量田菁粉充分混合，田菁粉加量为无定型硅酸铝和氧化铝粉总质量的0.5~2.0质量%。将水溶性镍盐用稀酸和水配制成溶液，使溶液中酸浓度为0.1~0.5质量%，再用此溶液与上述加入少量田菁粉的无定型硅酸铝和氧化铝的混合物按液/固体积比1.0~1.2:1的比例混合均匀，然后在80~95℃搅拌加热至呈粘稠状物，然后挤条成型，干燥、焙烧。

所述方法中，水溶性镍盐选自硝酸镍、碳酸镍、草酸镍或乙酸镍，优选硝酸镍。

本发明方法中，为使更多的汽油烯烃叠合生成柴油，优选将汽油叠合产物与丁烯叠合产物混合后进行气液分离，然后将液体中汽油馏分与柴油馏分分离，

再将汽油馏分进行叠合反应。这样，汽油叠合反应中未反应的汽油烯烃可与丁烯叠合产生的汽油馏分混合，重新进行汽油叠合反应，以增加原料的利用率。

本发明方法中，C₄组分可为液化气、催化裂化碳四馏分、乙烯装置碳四馏分，MTBE装置碳四抽余物等，优选液化气。所述C₄组分中丁烯的含量优选20~100质量%，更优选40~100质量%。丁烯叠合产生的汽油馏分组成较为复杂，发生叠合反应的主要为C₅~C₁₂的烯烃。进行汽油叠合时，要求汽油中总烯烃含量为35~100质量%，优选45~85质量%。

下面结合图1说明本发明方法。图1中，含丁烯的C₄组分经过缓冲罐1用泵送入换热器2预热，然后进入丁烯叠合反应器3和/或反应器4，与热的丁烯叠合催化剂接触进行丁烯叠合反应生成柴油和汽油组分。将丁烯叠合反应产物经换热器5由泵送入分液罐6，富含丁烷的气体组分由管线8排出，可作为车用液化气；液体组分由分液罐6底部排出进入分馏塔7分离汽油馏分和柴油馏分。分出的汽油馏分由顶部进入汽油贮罐9，汽油组分由汽油贮罐9底部管线13排出，经过换热器2换热后进入汽油叠合反应器11和/或12，与热的汽油叠合催化剂接触反应，反应产物由反应器底部排出，经换热器5后由泵送入分液罐6和分馏塔7，分离出汽油馏分和柴油馏分。分离出的汽油馏分进入产物罐9，柴油馏分经过换热后进入柴油贮罐10。

上述反应流程中，丁烯叠合和汽油叠合的反应器均可为一或多个，若为两个反应器时，则叠合反应和催化剂再生可以分别在两个反应器中交替进行。失活催化剂可通过在空气缓慢升温至500~600℃烧焦再生。再生后的催化剂用空气或其它气体除去其上吸附的非烃类杂质后即可循环使用。

下面通过实例进一步详细说明本发明，但本发明并不限于此。

实例中进行叠合反应时，原料和气相产物分别用HP 5890-II气相色谱仪（FID，Al₂O₃-PLOT色谱柱）分析，液相产物用HP 5890-II气相色谱仪（FID，PANOL色谱柱）分析，叠合汽油和柴油的馏程采用模拟蒸馏法确定，柴油初馏点173℃。

实例1

以下实例制备丁烯叠合催化剂。

（1）制备载体

取15克SiO₂/Al₂O₃摩尔比为90的HZSM-5沸石和5克氧化铝粉混合，加

入 12 克去离子水混捏，然后挤条成型，120℃干燥 4 小时、540℃焙烧 4 小时制得载体。将载体在 450℃用水蒸气处理 8 小时，水蒸气用量为载体质量的 20 倍。然后粉碎为 0.6~0.9 毫米的颗粒。

(2) 制备催化剂

取 (1) 步制得的载体颗粒 20 克，加入由 16.0 克硝酸镍 $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 和 40 毫升去离子水配制的浸渍液中，60℃浸渍 3 小时，120℃干燥 4 小时，550℃氮气中焙烧 8 小时，制得催化剂 A，其组成见表 1。

实例 2

按实例 1 (1) 步的方法制备载体，不同的是将 10 克 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 180 的 HZSM-5 沸石和 10 克氧化铝粉混合，然后挤条成型，干燥、焙烧后制得载体，再将载体在 520℃用水蒸气处理 6 小时，然后粉碎成颗粒。

按实例 1 (2) 步的方法制备催化剂，不同的是配制浸渍液所用的硝酸镍为 8 克，在 80℃用浸渍液浸渍载体 4 小时，干燥、焙烧后制得催化剂 B，其组成见表 1。

实例 3

按实例 1 (1) 步的方法制备载体，不同的是将 13 克 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 320 的 HZSM-5 沸石和 7 克氧化铝粉混合，然后挤条成型，干燥、焙烧后制得载体，再将载体在 540℃用水蒸气处理 6 小时，然后粉碎成颗粒。

按实例 1 (2) 步的方法制备催化剂，不同的是配制浸渍液所用的硝酸镍为 2.4 克，在 90℃用浸渍液浸渍载体 3 小时，干燥后，450℃焙烧 5 小时制得催化剂 C，其组成见表 1。

实例 4

按实例 1 (1) 步的方法制备载体，不同的是将 11 克 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 200 的 HZSM-5 沸石和 9 克氧化铝粉混合，然后挤条成型，干燥、焙烧后制得载体，再将载体在 580℃用水蒸气处理 6 小时，然后粉碎成颗粒。

按实例 1 (2) 步的方法制备催化剂，不同的是配制浸渍液所用的硝酸镍为 4.8 克，在 70℃用浸渍液浸渍载体 5 小时，干燥后，400℃焙烧 8 小时制得催化

剂 D, 其组成见表 1。

实例 5

按实例 1 (1) 步的方法制备载体, 不同的是将 14 克 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 120 的 HZSM-5 沸石和 6 克氧化铝粉混合, 然后挤条成型, 干燥、焙烧后制得载体, 再将载体在 650°C 用水蒸气处理 6 小时, 然后粉碎成颗粒。

按实例 1 (2) 步的方法制备催化剂, 不同的是配制浸渍液所用的硝酸镍为 12 克, 在 90°C 用浸渍液浸渍载体 3 小时, 干燥后, 450°C 焙烧 6 小时制得催化剂 E, 其组成见表 1。

实例 6~11

以下实例进行丁烯叠合反应, 并考察在不同反应条件下丁烯叠合催化剂的反应性能。

在连续流动固定床小型反应装置的不锈钢反应器 ($80\text{ mm}\times\text{O}20\text{ mm}$) 中装填 10 克催化剂。将液化气 (原料 I 或 II) 经过缓冲罐用计量泵送入反应器与热的催化剂接触进行反应, 产物进入分液罐, 气相产物由顶部分出并经过湿式流量计计量, 液相产物由底部分出并用电子称计量。液体产物收率以原料中丁烯含量为基准计算。各实例所用原料、催化剂及反应条件和结果见表 2, 原料组成见表 3。

由表 2 可知, 本发明催化剂在较低的反应压力下, 丁烯转化率、液体产物收率及柴油含量均较高。另外, 实例 8 和 11 还说明, 本发明催化剂适用的原料较广, 不仅对丁烯含量较高的液化气具有较高的柴油收率, 而且对丁烯含量较低的液化气也具有较高的柴油收率。

实例 12

以下制备用于汽油馏分叠合的催化剂。

(1) 取 14 克 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 10 的无定型硅铝粉、6 克三氧化二铝粉和 0.3 克田菁粉充分混合均匀。

(2) 将 0.8 克硝酸镍 $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 溶于稀硝酸溶液中, 配成硝酸镍-硝酸的水溶液, 该溶液中硝酸浓度为 0.1 质量%。将配制的硝酸镍-硝酸水溶液与

(1)步制备的混合物混合并搅拌均匀,液/固体积比为1.1。90℃搅拌加热至混合物成为粘稠状。将粘稠状混合物挤条成型,120℃干燥4小时,540℃焙烧4小时,粉碎成0.6~0.9毫米的颗粒,制得催化剂F,其组成见表4。

实例 13

按实例12的方法制备催化剂,不同的是(1)步所用无定型硅铝的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为8,(2)步配制硝酸镍-硝酸的水溶液时加入2.4克硝酸镍,配制的溶液中硝酸浓度为0.2质量%。挤条成型后的焙烧温度为500℃,制得的催化剂为G,其组成见表4。

实例 14

按实例12的方法制备催化剂,不同的是(1)步所用无定型硅铝的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为6,(2)步配制硝酸镍-硝酸的水溶液时加入4.8克硝酸镍,配制的溶液中硝酸浓度为0.4质量%。挤条成型后的焙烧温度为450℃,制得的催化剂为H,其组成见表4。

实例 15

按实例12的方法制备催化剂,不同的是(1)步所用无定型硅铝的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为9,(2)步配制硝酸镍-硝酸的水溶液时加入8.1克硝酸镍,配制的溶液中硝酸浓度为0.3质量%。挤条成型后的焙烧温度为540℃,制得的催化剂为I,其组成见表4。

实例 16

按实例12的方法制备催化剂,不同的是(1)步所用无定型硅铝的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为7,(2)步配制硝酸镍-硝酸的水溶液时加入2.4克硝酸镍,配制的溶液中硝酸浓度为0.45质量%。挤条成型后的焙烧温度为520℃,制得的催化剂为J,其组成见表4。

实例 17

取 10 克 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 6 的无定型硅铝粉、10 克三氧化二铝粉和 0.2 克田菁粉充分混合均匀。然后按实例 12 (2) 步的方法制备催化剂, 不同的是配制硝酸镍 - 硝酸的水溶液时加入 2.4 克硝酸镍, 配制的溶液中硝酸浓度为 0.2 质量%。挤条成型后的焙烧温度为 500°C , 制得的催化剂为 K, 其组成见表 4。

实例 18

取 16 克 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 6 的无定型硅铝粉、4 克三氧化二铝粉和 0.2 克田菁粉充分混合均匀。然后按实例 12 (2) 步的方法制备催化剂, 不同的是配制硝酸镍 - 硝酸的水溶液时加入 2.4 克硝酸镍, 配制的溶液中硝酸浓度为 0.2 质量%。挤条成型后的焙烧温度为 500°C , 制得的催化剂为 L, 其组成见表 4。

实例 19~25

以下实例进行汽油叠合反应, 并考察在不同反应条件下汽油叠合催化剂的反应性能。

在连续流动固定床小型反应装置的不锈钢反应器 ($80\text{ mm}\times\text{O}20\text{ mm}$) 中分别装填 10 克催化剂。将叠合汽油原料经过缓冲罐用计量泵送入反应器与热的催化剂接触进行反应, 气相产物由顶部排出并经过湿式流量计计量, 液相产物由底部排出并用电子称计量。液体产物收率以进入反应器的原料为基准计算。所用叠合汽油组成见表 5, 各实例所用催化剂、反应条件及结果见表 6。

实例 26

在连续流动固定床小型反应装置的不锈钢反应器 ($80\text{ mm}\times\text{O}20\text{ mm}$) 中装填 10 克催化剂 B。将表 3 所示的液化气原料 II 经过缓冲罐用计量泵送入反应器与热的催化剂在 350°C 、 1.0 MPa 、质量空速为 2.0 小时^{-1} 的条件下接触进行丁烯叠合反应, 反应产物排入分液罐, 气相产物由顶部排出并经过湿式流量计计量, 液相产物由底部排出并用电子称计量。反应中丁烯转化率为 82.7 质量%, 液体产物收率 83.7 质量%, 其中含柴油 33 质量%, 液体产物收率以原料中丁烯含量为基准计算。将从液体产物中分离出的汽油馏分用计量泵送入填装 10 克催化剂 G 的不锈钢反应器 ($80\text{ mm}\times\text{O}20\text{ mm}$) 中, 在 180°C 、 2.0 MPa 、质量空速为 1.0

小时⁻¹的条件下进行汽油叠合反应，反应产物进入分液罐，气相产物由顶部分出并经过湿式流量计计量，液相产物由底部分出并用电子称计量。汽油叠合反应中生成的柴油收率为46质量%，以进入反应器的汽油原料为基准计算。

经过上述二次叠合反应后，以原料中丁烯含量为基准计算的柴油馏分单程总收率为62.2质量%。

表 1

实例号	催化剂编号	HZSM-5 沸石 SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 摩尔比	催化剂组成, 质量%		
			NiO	HZSM-5	氧化铝
1	A	90	20	62	18
2	B	180	10	45	45
3	C	320	3	63	34
4	D	200	6	52	42
5	E	120	15	60	25

表 2

实例号	催化剂编号	反应原料	反应条件			反应结果		
			温度, °C	压力, MPa	质量空速, 小时 ⁻¹	丁烯转化率, 质量%	液收, 质量%	液体产物中柴油含量, 质量%
6	A	I	350	1.0	1.0	76.2	76.5	26.6
7	B	I	400	0.5	7.0	82.0	84.2	22.0
8	C	I	350	1.0	2.0	80.0	87.5	30.0
9	D	I	300	2.0	2.0	70.0	76.2	28.0
10	E	I	450	1.5	5.0	80.8	86.5	28.0
11	C	II	350	1.0	2.0	82.7	83.7	33.0

表 3

原料	烃类组成, mol%								杂质含量, μg/g		
	i-C ₄ ⁰	n-C ₄ ⁰	C ₄ ⁻¹	c-C ₄ ⁻²	i-C ₄ ⁻¹	t-C ₄ ⁻²	C ₃	ΣC ₄ ⁻¹	二烯	S	碱 N
I	40.81	11.24	14.46	14.54	0.47	12.04	6.33	41.51	5000	10	5
II	-	3.08	3.89	32.72	0.18	59.59	-	96.38	1000	8	5

表 4

实例号	催化剂编号	无定型硅铝 SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 摩尔比	催化剂组成, 质量%		
			NiO	无定型硅铝	氧化铝
12	F	10	1.0	69.3	29.7
13	G	8	2.9	67.9	29.2
14	H	6	6.0	65.8	28.2
15	I	9	10.0	63.0	27.0
16	J	7	2.9	67.9	29.2
17	K	6	6.0	47.0	47.0
18	L	6	6.0	75.3	18.7

表 5

组成, 质量%				馏程, °C	柴油含量, 质量%	杂质, µg/g		
烷烃	烯烃	环烷烃	芳烃	初馏/干点		H ₂ O	S	碱 N
23.92	61.89	8.32	5.83	170/204	6~9	200	10	5

表 6

实例号	催化剂编号	反应条件			反应结果	
		温度, °C	压力, MPa	原料质量空速, 小时 ⁻¹	液收, 质量%	柴油收率, 质量%
19	F	210	1.0	3.0	95	32
20	G	180	2.0	1.0	98	46
21	H	250	1.0	0.7	93	36
22	I	280	1.5	2.0	93	38
23	G	220	2.0	2.0	95	42
24	K	250	1.0	0.7	92	31
25	L	250	1.0	0.7	90	29

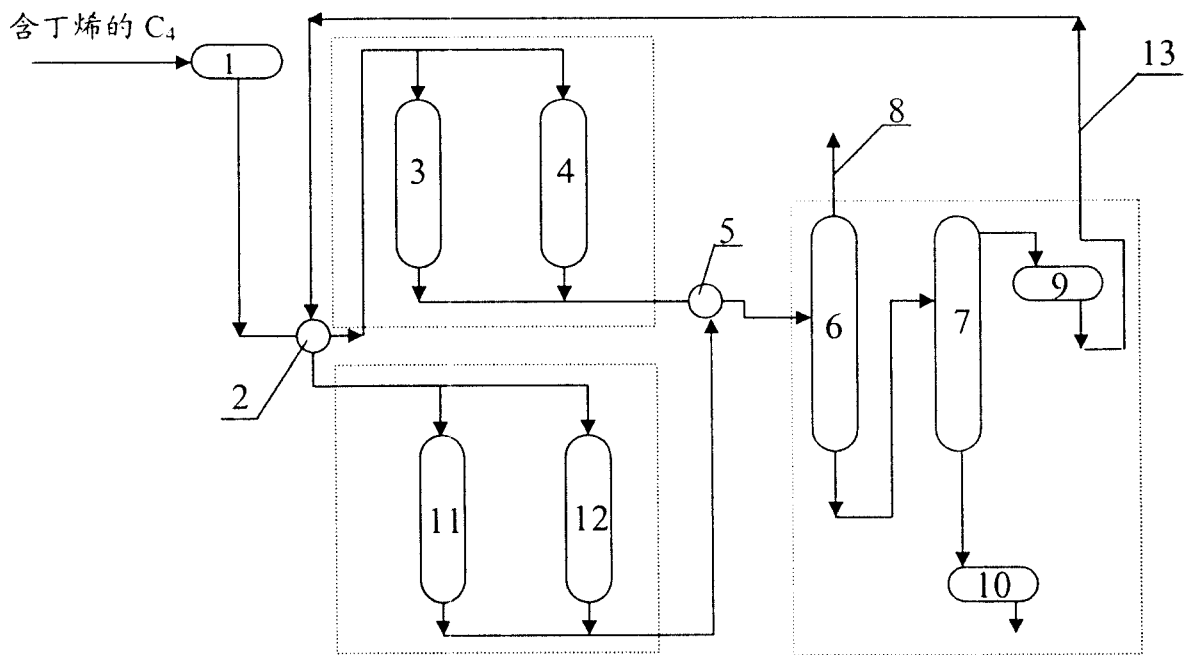


图 1