

# 柴油低温流动性能研究进展

李会鹏<sup>1</sup>, 李会举<sup>2</sup>, 沈本贤<sup>3</sup>

(1. 辽宁石油化工大学石油化工学院, 辽宁抚顺 113001; 2. 辽宁石油化工大学网络中心, 辽宁抚顺 113001; 3. 华东理工大学化工学院, 上海 200237)

**摘要:**从结晶角度出发对柴油低温性能方面的研究进展进行了综述, 包括 X 射线衍射法、光学显微技术、热力学研究、热分析技术和分子模拟技术等测试技术的应用。利用光学显微技术和热分析技术研究了柴油的低温流动性能。

**关键词:**柴油; 低温流动性能; 结晶

中图分类号: TE626.24

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)03-0024-04

## Advances in research of cold flow properties of diesel fuel

LI Hui-peng<sup>1</sup>, LI Hui-ju<sup>2</sup>, SHEN Ben-xian<sup>3</sup>

(1. School of Petrochemical Engineering, Liaoning University of Petroleum and Chemical Technology, Fushun 113001, China;

2. Network Center, Liaoning University of Petroleum and Chemical Technology, Fushun 113001, China;

3. School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

**Abstract:** The advances in the research of cold flow properties of diesel fuel based on the crystallization of wax in diesel fuel were reviewed, including the application of the technology of XRD, DSC, photomicrography, thermodynamics and molecular simulation. And the cold flow properties of diesel fuel were studied by using the technology of photomicrography and thermodynamics.

**Key words:** diesel fuel; cold flow properties; crystallization

柴油的低温流动性能是柴油的重要使用性能, 它不仅关系到柴油机燃料供给系统在低温下能否正常供油, 而且与柴油在低温下的储存、运输等作业能否正常进行有密切关系。柴油在浊点时开始析出蜡晶, 随着温度的进一步降低, 蜡晶不断析出、长大, 并相互联结, 形成三维网状结构, 把未凝柴油包在其间, 使其失去流动性。可见, 柴油低温流动性能是与柴油蜡晶结晶过程密不可分的。目前, X 射线衍射(XRD)法、光学显微技术、热分析技术和分子模拟技术等已逐渐应用到柴油低温流动性研究中, 主要是用于研究柴油蜡晶的结晶过程。

### 1 利用 X 射线衍射法研究蜡晶结构

XRD 分析是物质分析, 是研究和分析鉴定固体物质微观结构的最重要、最有效和最普遍的方法, 也被用于研究柴油蜡晶结构。柴油是由饱和分、芳香分和非烃组分组成的复杂体系, 从单体烃类来看, 具有足够匀称结构的烃类分子易于结晶, 即具有较长正构烷基链段的烃类(如正构烷烃)和具有较长正构

链段的非正构烷烃易结晶。柴油蜡晶主要由大多数正构烷烃和少量带有长侧链的异构烷烃组成, 因此对柴油蜡晶结构的研究是在研究正构烷烃晶体结构上逐步完成的, 通过对单组分和多组分正构烷烃结构的研究, 进而研究柴油蜡晶结构。

对单组分正构烷烃结构的研究可根据现有的 Powder Diffraction files(PDF)文件来获得, 由其标准图谱可以看到, 在柴油馏分范围内正构烷烃因所含碳原子数奇、偶性不同而属于不同的晶系, 奇数正构烷烃为正交晶系, 偶数正构烷烃为三斜晶系。

Chevallier 和 Gerson 等<sup>[1-4]</sup>利用 XRD 法研究了单组分及多组分正构烷烃的晶格参数以及所属晶系随温度的变化情况。研究认为, 正构烷烃结构与碳原子数有关, 碳原子数  $\geq 11$  的奇数正构烷烃为正交晶系, 而  $6 \leq$  碳原子数  $\leq 26$  的偶数正构烷烃为三斜晶系, 碳原子数  $\geq 26$  的正构烷烃为单斜晶系, 当含有杂质时会转为正交晶系。他们还研究了  $C_{20} \sim C_{22}$  二元正构烷烃混合物的晶体结构, 认为该混合物在低于凝点的温度下是六方晶系。Chatterjee 等<sup>[5]</sup>利用广

角 X 射线衍射(WAXD)法研究了梳状聚丙烯酸酯类降凝剂与柴油蜡晶的相互作用机理。研究认为,从柴油中分离出来的蜡晶基本上是六边形的,蜡晶在结构上与合成的梳状聚合物侧链有一定的相似性。有效的梳状聚合物降凝剂在小角衍射峰处有显著的变化,向大  $2\theta$  处偏移。Srivastava 等<sup>[6]</sup>研究了 Bombay 中间窄馏分油蜡晶的晶体结构,并研究了在该馏分中加入降凝剂对晶体结构的影响。结果认为,正构烷烃在石蜡熔点温度以下是正交晶体结构,此窄馏分中的饱和烃以及窄馏分中有正交晶体结构,也有六方晶体结构。当加入降凝剂后,晶体向六方晶体结构转化,因此起到降凝效果。Rubin<sup>[7]</sup>用 XRD 法研究了聚甲基丙烯酸酯类聚合物的结晶形态以及不同冷却结晶方式对结晶形态的影响。研究认为,快速冷却导致迅速成核结晶,致使生成的晶体质量不好,XRD 谱图上有较宽的衍射峰和较大的无定性晕。

## 2 利用光学显微技术观察蜡晶形态<sup>[8]</sup>

晶体形态是晶体内部结构和形成时物理化学条件的综合反映,对晶体形态的研究有助于对晶体生长过程的了解。利用光学显微系统可以很好地观察柴油与原油中的蜡晶形态。Holder 等<sup>[9]</sup>利用相衬透射光观察柴油中的蜡沉积,所获得的显微镜照片显示,蜡片重叠浸没在柴油中,但只观察到蜡晶的轮廓(是相对较大的蜡晶颗粒)。

Radlinski 等<sup>[10]</sup>利用散射技术研究了正构烷烃在有机溶剂中的凝聚情况,其利用正构烷烃溶解在溶剂中模拟柴油。研究中使用了小角度中子散射、小角度 X 射线散射以及光散射技术。研究认为,当温度高于析蜡点时,散射模式显示油样中悬浮 0.45 nm 厚的扁平状(片状)的颗粒,但是当温度低于析蜡点时,Bragg 峰对应着有中等长度的石蜡结晶析出;随着温度的降低,该峰值向更大散射的方向移动,这意味着石蜡中较轻的组分逐渐凝聚。上述实验表明,有机溶剂中的正构烷烃有自发凝聚的特点。

Létoffé 等<sup>[11]</sup>利用偏光显微镜研究了原油中的蜡沉积。研究认为,原油中存在很小的蜡晶,蜡晶的大小依赖于石蜡链的长度。晶粒的尺寸为 1 ~ 3  $\mu\text{m}$ 。同时作者认为,原油中含有很多晶核,这些晶核会导致不均匀性产生,进而使蜡晶颗粒较小。Srivastava 等<sup>[12]</sup>用相衬显微镜观察了石油中蜡晶的结晶情况,认为蜡晶有棒状和片状 2 种形态,前者对应正交晶格结构,后者对应六边形结构。石油中析出的蜡晶具有正斜方晶结构,但有溶剂存在时该晶格

将转变为六边形结构。Chichakli 等<sup>[13]</sup>利用电子显微镜对蜡晶形态进行了研究,其中蜡晶是通过蒸发含 0.5% 微晶蜡的己烷稀溶液得到的。研究认为,蜡晶中含有竖直取向的分子,其顶部聚集在一个结晶的平面内,结晶片的厚度与分子直径相当,结晶片内没有分子的折叠现象,所有的结晶都为菱形。Kané 等<sup>[14]</sup>借鉴生物技术中的低温处理技术制备了观察样品,用透射电镜观测结晶形态及动态条件下蜡晶的形态。研究认为,原油蜡晶晶核为薄片状,厚度与分子大小相当,它们的进一步发展依赖于结晶条件。敬加强等<sup>[15]</sup>采用偏光显微镜分析了含蜡模拟油在凝胶状态时的微观结构。结果显示,石蜡模拟油中蜡晶聚集体呈片状,微晶蜡模拟油中蜡晶聚集体呈轴粒状。双凯等<sup>[16]</sup>利用偏光显微镜观察原油中的蜡晶结构,并利用数学形态学对不同实验条件下的蜡晶图像进行了对比。

从文献上看,关于蜡晶的形态、大小均未形成统一的看法,这与油样的制备方法、相应的观测技术及模拟油样的成分等诸多因素有关,有待进一步深入研究。笔者采用晶体形态预测模型模拟柴油蜡晶的理论形态,并通过相衬光学显微镜在冷环境平台上观察柴油蜡晶在低温下析出的实际形态。以十八烷晶体和二十三烷晶体作为柴油蜡晶模型化合物,利用 BFDH 模型和 AE 模型进行理论形态模拟,得到的十八烷晶体和二十三烷晶体理论形态为六面体薄片状晶体。研究表明,在接近平衡状态下得到的柴油蜡晶形态比较完整,为六边形片状,与通过 BFDH 模型和 AE 模型得到的十八烷即偶数正构烷烃形态比较接近。图 1 及图 2 分别为十八烷晶体及二十三烷晶体的理论形态;图 3 及图 4 分别为快速及慢速降温条件下得到的柴油蜡晶形态。

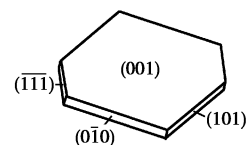


图 1 十八烷晶体理论形态

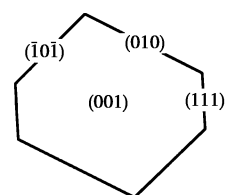


图 2 二十三烷晶体理论形态

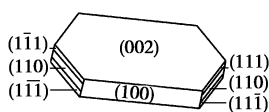


图 3 快速降温条件下得到的柴油蜡晶形态

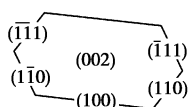


图 4 慢速降温条件下得到的柴油蜡晶形态

### 3 热分析技术

热分析技术是指在程序控制温度下测量物质的物理性质与温度的一种技术。在温度变化过程中,物质的物理性质随着结构、相态和化学性质的变化而变化。差示扫描量热(DSC)法是热分析技术中定量化和重复性最好的一种技术,它具有测量速度快,所需样品量少,样品状态多样化(液态或固态),实验方法和数据分析简单易行等优点,可以测定出蜡晶析出相转变温度和热焓等特性参数,是研究柴油和原油蜡晶析出相变过程的有效方法。

Claudy 等<sup>[17-18]</sup>利用 DSC 法考察了柴油浊点、冷滤点和蜡含量之间的关系,并推导出蜡沉积放热量与温度的关系式。作者认为,利用此方法可以方便地测定出柴油的浊点和冷滤点。Claudy 等<sup>[19]</sup>利用 DSC 法研究了柴油浊点降低剂和冷滤点降低剂与正构烷烃之间的相互作用。研究认为,浊点降低剂与柴油中正构烷烃的相互作用改变了溶解平衡的热力学性质,从而降低了柴油的浊点。冷滤点降低剂也可与正构烷烃发生弱的相互作用,但不改变其溶解性能,且增加了柴油晶核的数量,使蜡晶的尺寸变小。作者认为,冷滤点降低剂改变了正构烷烃的沉积速度。Létoffé 等<sup>[20]</sup>又在此基础上利用 DSC 法研究了将浊点降低剂和冷滤点降低剂混合加入到柴油中两者的对抗效应。

DSC 法也用来确定原油蜡析出温度、相变热以及计算含蜡量。Létoffé 等<sup>[11]</sup>利用 DSC 法确定原油中的含蜡量,基本原则是由 DSC 曲线中得到的蜡沉积放热量与平均结晶热比值计算油样中的含蜡量。Kok 等<sup>[21]</sup>利用 DSC 法确定原油石蜡的析出温度,并将其与其他测定方法相比较。李鸿英等<sup>[22]</sup>也采用类似方法得到了原油含蜡量,并与氧化铝吸附法测得的原油含蜡量比较,认为两者较接近。Srivastava 等<sup>[23]</sup>利用 DSC 法研究了原油蜡的固-固相转变过

程,研究认为,固-固相转变依赖于原油蜡中的正构烷烃分布和相对浓度。Srivastava 等<sup>[24]</sup>随后又利用 DSC 法研究了降凝剂对中间馏分油的相转变温度和热焓的影响,研究认为,降凝剂降低了固-液相转变能,增加了固-固相转变能。

笔者<sup>[25]</sup>利用 DSC 法研究了柴油低温下的结晶行为,运用 Kissinger 和 Ozawa 方法计算了柴油结晶过程中的表观活化能( $E_a$ )。研究认为,降温速率影响柴油的结晶行为,加入乙烯-醋酸乙烯酯(EVA)类柴油低温流动性能改进剂后柴油结晶过程中的表观活化能降低。

### 4 柴油蜡晶析出过程的热力学研究

从热力学的角度分析,蜡晶低温析出过程实际上是一个热力学平衡过程。Coutinho 等<sup>[26]</sup>把柴油中蜡晶析出看作是非理想固-液平衡系统,利用修正的 UNIFAC 模型和 Flory 自由体积方程计算液相非理想性,用预测 UNIQUAC 模型计算固相非理想性,采用固-液平衡方程计算蜡晶的析出温度,计算结果与 DSC 实验数据能很好地吻合。Coutinho 等又将固-液平衡方程用于预测柴油及调合油浊点、柴油蜡含量及烷烃组成等。胡军等<sup>[27]</sup>从热力学角度模拟了降凝剂与油品的液-固相平衡,研究认为,降凝剂改变了油品的热力学行为,使油品的液相偏离理想溶液产生负偏差,降低了系统的自由能,使油品结晶点下降。

基于热力学方法进行蜡晶析出过程研究,将油品的析蜡过程看作一个热力学平衡过程,添加剂的作用是引起了这个平衡过程的移动,不同的极性基团及其不同的分布对平衡产生不同的影响。其优点是避开了混合物体系的复杂性,利用统计上的宏观性质,通过基团贡献法组合出理想的降凝剂分子。它的缺点主要在于基团的确定和组合需要每次组合验证,难以找到理想的、通用的规律。

### 5 分子模拟技术

分子模拟技术是用计算机以原子水平的分子模型来模拟分子的结构与行为,进而模拟分子体系的各种物理与化学性质。分子模拟技术不但可以模拟分子的静态结构,也可以模拟分子的动态行为(如分子间氢键的缔合和解缔行为、分子在表面的吸附行为和分子的扩散等)。分子模拟技术集成了现代计算化学法,包括量子力学(QM)法、分子力学(MM)法、分子动力学(MD)法及蒙特卡罗(MC)法,可用在

降凝剂分子设计、柴油蜡晶生长情况及添加剂对晶体形态的影响等方面的研究中。

Duffy 等<sup>[28-30]</sup>以  $C_{28}H_{58}$  为蜡晶,庚烷为模拟油,采用 MD 法模拟了降凝剂聚丙烯酸十八酯(PA-18)加入到模拟油中后溶剂-溶质的分子间相互作用力、PA-18 在模拟油中的可能构象及蜡晶表面的烷烃取向等。研究认为,PA 型降凝剂侧链取向的分散性在抑制其本身结晶,并在油品中作为晶核的能力上有明显的效果;开放式的 PA(侧链不同方向上张开的 PA 分子)使蜡晶晶面长程无序性增强,降低了烷烃分子跨在晶面层间隙的能量,从而稳定了间隙分子,稳定的间隙分子又可以稳定后来的分子;蜡晶表面的 PA 分子增加了模拟油中烷烃分子的有序性,使烷烃分子表现出与晶面一致的取向。代振宇等<sup>[31]</sup>在 Indigo 图形工作站上利用 Cerius<sup>2</sup> 和 Insight II 分子模拟软件,采用 CVFF 力场研究了苯甲酸铵盐类柴油低温流动性改进剂在蜡晶表面的低温吸附构象及结合能,研究发现,柴油冷滤点降低值与结合能有密切关系,从而确定了合适的降凝剂分子结构。

将分子模拟技术应用于降凝剂的分子设计研究时,需确定与宏观作用相关的微观结构和微观性质,主要是研究分子间相互作用、分子构象及其构象能(如降凝剂分子的极性基团和碳链长度对聚合物分子的构象和相互作用的影响,以及聚合物型降凝剂分子在烷烃中的溶液效应等)。研究中存在的难点是对油品和降凝剂混合体系的合理简化、降凝剂分子合适的计算方法和与之相应的微观模型选取及验证的实验手段、溶剂效应的合理确定等。

### 参考文献

[1] Chevallier V, Petitjean D, Dirand M, *et al.* Mixtures of numerous different *n*-alkanes: 2. studies by X-ray diffraction and differential thermal analyses with increasing temperature[J]. *Polymer*, 1999, 40(8): 2129 - 2137.

[2] Chevalier V, Provost E, Bourdet J B, *et al.* Mixtures of numerous different *n*-alkanes: 1. structure studies by X-ray diffraction at room temperature-correlation between the crystallographic long *c*-parameter and the average compositions of multi-alkane phase[J]. *Polymer*, 1999, 40(8): 2121 - 2128.

[3] Gerson A R, Roberts K J, Sherwood J N, *et al.* The role of growth environment on the crystallization of normal alkanes in the homologous series from  $C_{18}H_{38}$  to  $C_{29}H_{60}$ [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1993, 128: 1176 - 1181.

[4] Gerson A R, Roberts K J, Sherwood J N, *et al.* The X-ray powder diffraction studies of alkanes: unit-cell parameters of the homologous series  $C_{18}H_{38}$  to  $C_{28}H_{58}$ [J]. *Acta Cryst*, 1991, B47: 280 - 284.

[5] Chatterjee A K, Phatak S D, Murthy P S, *et al.* Comb-type polymers and their interaction with wax crystals in waxy hydrocarbon fluids: wide-angle X ray diffraction studies[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1994, 52(7): 887 - 894.

[6] Srivastava S P, Tandon R S, Verma P S. Crystallization behavior of *n*-paraffins in Bombay-High middle-distillate wax/gel[J]. *Fuel*, 1992, 71(5): 533 - 537.

[7] Rubin I D. On crystallization of comblike polymethacrylates[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1988, 36(2): 445 - 448.

[8] 刘刚, 黄一勇. 含蜡原油中的蜡晶形态[J]. *油气储运*, 2004, 23(1): 23 - 25.

[9] Holder G A, Winkler J. Wax crystallization from distillate fuels[J]. *Journal of the Institute of Petroleum*, 1965, 51(2): 235 - 243.

[10] Radlinski S P, Barré L, Espinat D. Aggregation of *n*-alkanes in organic solvents[J]. *Journal of Molecular Structures*, 1996, 383(1): 51 - 56.

[11] Létoffé J M, Claudy P, Kok M V, *et al.* Crude oils: characterization of waxes precipitated on cooling by dsc and thermomicroscopy[J]. *Fuel*, 1995, 74(6): 810 - 817.

[12] Srivastava S P, Tandon R S, Verma P S, *et al.* Crystallization behavior of *n*-paraffins in Bombay-High middle-distillate wax/gel[J]. *Fuel*, 1992, 71(5): 533 - 537.

[13] Chichakli M, Jessen F M. Crystal morphology in hydrocarbon systems [J]. *Ind Eng Chem*, 1957, 59(1): 86 - 89.

[14] Kané M, Djabourov M, Volle J-L, *et al.* Morphology of paraffin crystals in waxy crude oils cooled in quiescent conditions and under flow[J]. *Fuel*, 2003, 82(2): 127 - 135.

[15] 敬加强, 杨莉, 罗平亚, 等. 含蜡原油结构的存在性研究[J]. *西南石油学院学报*, 2001, 23(6): 67 - 70.

[16] 双凯, 梁华庆, 张劲军. 含蜡原油蜡晶形态的定量表征[J]. *石油大学学报*, 2002, 26(5): 100 - 103.

[17] Claudy P, Létoffé J-M, Damin B. Diesel fuel: determination of crystallization temperature, pour point and filter plugging point by differential scanning calorimetry[J]. *Fuel*, 1986, 65(1): 861 - 864.

[18] Bosselet F, Létoffé J M, Claudy P. étude du comportement thermique des *n*-alcanes dans des milieux hydrocarbures complexes. Détermination du taux de *n*-alcanes contenu dans un gazole. Détermination du point de trouble[J]. *Thermochim Acta*, 1983, 70(1): 19 - 34.

[19] Claudy P, Létoffé J-M, Bonardi B, *et al.* Interaction between *n*-alkanes and cloud point-cold filter plugging point depressants in a diesel fuel: a thermodynamic study[J]. *Fuel*, 1993, 72(6): 821 - 827.

[20] Létoffé J-M, Claudy P, Vassilakis D, *et al.* Antagonism between cloud point and cold filter plugging point depressants in a diesel fuel[J]. *Fuel*, 1995, 74(12): 1830 - 1833.

[21] Kok M V, Létoffé J-M, Claudy P, *et al.* Comparison of wax appearance temperatures of crude oils by differential scanning calorimetry, thermomicroscopy and viscometry[J]. *Fuel*, 1996, 75(7): 787 - 790.

[22] 李鸿英, 黄启玉, 张帆, 等. 用差示扫描量热法确定原油的含蜡量[J]. *石油大学学报: 自然科学版*, 2003, 27(1): 60 - 62.

[23] Srivastava S P, Tandon R S, Pandey D C, *et al.* Phase transitions in petroleum waxes: correlation with properties[J]. *Fuel*, 1993, 72(9): 1346 - 1348.

体系的研究起步相对较晚。Fu 等<sup>[5-6]</sup>制备了多种金属氧化物催化剂并比较了它们在酯交换反应中的活性,认为在 433 K 下,MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 的酯交换催化性能最好,MoO<sub>3</sub> 的最佳负载质量分数为 17.1%,在  $n(\text{DMC}):n(\text{PhOH}) = 5.0$  时,反应 4 h, MPC 和 DPC 的产率分别为 17.1% 和 0.2%。并且进一步研究发现,MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 对 MPC 的歧化反应也有很好的催化效果,在 433 K 下,用 0.2 g 催化剂(含 MoO<sub>3</sub> 20% 质量分数的 MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>)催化 MPC 的歧化反应,反应 7 h 后 DPC 的产率可达 48.2%,并且将反应温度提高至 473 K 时,DPC 的产率可提高到 51%,但在此条件下也同时有 0.2% 的苯甲醚生成。

为了提高 DPC 的产率,Kim 等<sup>[7-8]</sup>以 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 为催化剂体系采用气相酯交换法合成 DPC。研究发现,在 773 K 下 DPC 的产率在 30% 以上,选择性可达 85%。他们认为催化剂表面的 Ti(IV)物种催化碳酸二甲酯和苯酚选择性地生成 MPC;锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 也是催化反应的活性中心,而且可以进一步抑制催化剂表面积碳。进一步研究发现,在 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 催化下,DMC 与 PhOH 进行酯交换反应的过程中,最初只有副产物苯甲醚以较高的速率形成,经过几个小时的引发阶段后,MPC 才以较低而稳定的速率形成。在反应的引发阶段,MPC 选择性变化较大是由于在催化剂表面上有积碳生成,有效地钝化了对生成副产物有利的活性位,从而使反应向有利于生成主产物的方向进行。在反应温度下将催化剂用 DMC 进行预处理,可以大大缩短引发阶段时间。

我国科研工作者在这方面也做了一些拓展性的工作,主要研究了那些在反应中表现出较高催化活性的均相催化剂(如 Ti 和 Sn 的有机化合物)在经负载化之后的催化性能。周炜清等<sup>[9]</sup>首先对负载型  $n\text{-Bu}_2\text{SnO}$  催化剂进行了研究,比较了活性组分锡在活性炭、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、SiO<sub>2</sub>、ZSM-5 及硼润土上的反应性能,结果发现,载体对催化剂的性能影响较大,其中以  $n\text{-Bu}_2\text{SnO}/\text{SiO}_2$  的活性最好,在负载质量分数为

10% (以  $n\text{-Bu}_2\text{SnO}$  计)、常压、180℃ 下反应 12 h, DPC 的产率为 21.8%。通过对催化剂制备条件的考察发现,焙烧温度对催化活性有较大的影响,在高温焙烧后随着丁基基团的消失和 SnO<sub>2</sub> 晶相的产生,催化剂的反应活性急剧下降。为了开发更高活性的多相催化剂体系,Zhou 等<sup>[10]</sup>制备了 PbO/ZnO 催化剂体系。通过对催化剂表面结构的表征及催化性能的研究发现,Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 是体系的活性物相,ZnO 为助催化剂,并以非晶态或微晶态存在于催化剂体系中。当焙烧温度为 500℃、 $n(\text{Pb}):n(\text{Zn}) \approx 2$  时,催化剂的活性最高,此时 DPC 产率可达 45.6%;但在对催化剂的重复使用效果进行考察时发现,该催化剂在经第一次重复使用后活性就下降了近一半,使用效率低。为了解决氧化铅催化剂体系活性组分易流失的问题,Cao 等<sup>[11]</sup>研究了以氧气处理 PbO/MgO 负载金属氧化物体系的催化性能。研究表明,以经浸渍法制备的含 PbO 质量分数 10% 的 PbO/MgO 为催化剂,在 180℃ 下反应 8~10 h, DPC 的总收率最高达 36.6%。将重复使用的催化剂在 460℃ 下通氧气处理 4 h 后,催化性能基本没有下降,DPC 总收率为 32.9%。作者认为催化剂在富氧气氛中经表面处理后,改变了铅的氧化态和晶相结构,提高了其重复使用效率。

分子筛等多孔材料由于具有较大的比表面积和中等强度的表面酸性,成为众多催化剂的良好载体和反应的活性中心,并且通过在分子筛等多孔材料的骨架中掺杂杂原子活性中心来固载活性位,可以解决活性组分在反应过程中易流失的问题。张术栋等<sup>[12]</sup>用 H $\beta$  分子筛与 TiCl<sub>4</sub> 进行气固相同晶取代合成载钛的  $\beta$  分子筛,并考察了分子筛骨架中的钛在该反应中的催化性能。研究表明,在 175℃ 下反应 10 h 后,反应液中各物质浓度不再有很大的变化;在 1 mol 反应物中 Ti $\beta$  分子筛的用量为 5 g,  $n(\text{DMC}):n(\text{苯酚}) = 1$  时, MPC 和 DPC 的总收率达到最大,为 10.77%,并确定分子筛骨架中四配位的钛为催化反

(上接第 27 页)

- [24] Srivastava S P, Tandon R S, Verma P S, et al. Phase transitions in middle-distillate waxes: effect of a pour-point depressant additive[J]. Fuel, 1995, 74(6): 928 - 931.
- [25] 李会鹏,沈本贤,孔兰芳,等.柴油低温流动性能的研究[J].华东理工大学学报,2005,31(1):43 - 47.
- [26] Coutinho J A P, Dauphin C, Dardon J L. Measurement and modeling of wax formation in diesel fuels[J]. Fuel, 2000, 79(6): 607 - 616.
- [27] 胡军,张立国,戴迎春.新型降凝剂的分子设计合成及作用机理

[J].石油学报(石油加工),1996,12(2):73 - 80.

- [28] Duffy D M, Rodger P M. Hydrogen bonding and the conformations of poly(alkyl acrylamides)[J]. JACS, 2002, 124(8): 5206 - 5212.
- [29] Duffy D M, Rodger P M. Wax inhibition with poly(octadecylacrylate)[J]. PCCP, 2002(4): 328 - 334.
- [30] Duffy D M, Rodger P M. The structure of liquid heptane at wax surface[J]. PCCP, 2001(3): 3580 - 3585.
- [31] 代振宇,徐明进,周涵,等.苯甲酸铵盐类在蜡晶表面吸附行为的分子模拟研究[J].石油炼制与化工,1999,30(12):42 - 44. ■