

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利说明书

G01N 15/08 (2006.01)

G01N 21/00 (2006.01)

G01N 21/64 (2006.01)

专利号 ZL 02811261.X

[45] 授权公告日 2007年1月17日

[11] 授权公告号 CN 1295492C

[22] 申请日 2002.5.16 [21] 申请号 02811261.X

[30] 优先权

[32] 2001.6.5 [33] EP [31] 01202147.3

[86] 国际申请 PCT/EP2002/005383 2002.5.16

[87] 国际公布 WO2002/099392 英 2002.12.12

[85] 进入国家阶段日期 2003.12.4

[73] 专利权人 阿尔伯麦尔荷兰有限公司

地址 荷兰阿默斯福特

[72] 发明人 R·J·约恩克 P·奥康纳

H·N·J·韦恩加茨

[56] 参考文献

US4762010A 1998.8.9 G01N15/08

SU1325330A 1987.7.18 G01N15/08

US5109714A 1992.5.5 G01N15/08

US3900291A 1975.8.19 G01N31/16

审查员 赵晓宇

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 林柏楠 刘金辉

权利要求书 2 页 说明书 8 页

[54] 发明名称

检测多孔材料对于大化合物的可及性的方法和装置以及使用该检测方法筛选催化剂的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种检测多孔材料对于通常高分子量的大化合物的可及性并将所述可及性与多孔材料在使用条件(即应用条件)下的可及性相关联的方法。

1、一种检测多孔材料对于分子量为 250 至 50,000 的探针分子的可达性的方法，包括：

a) 将多孔材料加入装有溶解在溶剂中的探针分子的搅拌容器中，

b) 定期分析该探针分子在溶液中的浓度，从而检测探针分子的吸收，和

c) 通过用探针分子的相对浓度对时间平方根作图而将吸收与多孔材料的可达性关联，其中从该曲线的初始斜率计算 Akzo 可达性指数。

2、如权利要求 1 所要求的方法，其中所述分析是自动进行的。

3、如权利要求 2 所要求的方法，其特征在于所述分析通过使溶解的探针分子在搅拌容器和检测器之间循环来进行。

4、如权利要求 2 所要求的方法，其特征在于所述分析通过位于搅拌容器内的探针来进行，其中该探针与检测器连接。

5、如权利要求 4 所要求的方法，其特征在于该检测器是分光光度计。

6、如权利要求 4 所要求的方法，其特征在于该检测器是荧光检测器。

7、如权利要求 3 所要求的方法，其特征在于所述分析以每秒检测至少一次的频率进行。

8、如权利要求 1 所要求的方法，其特征在于探针分子选自吡啶或沥青质。

9、如权利要求 8 所要求的方法，其特征在于探针分子是沥青质，其回转半径是 0.2-1.6nm。

10、如权利要求 1-9 任一项所要求的方法，其特征在于溶剂选自其极性与甲苯极性相当或比甲苯极性低的有机溶剂。

11、如权利要求 1-9 任一项所要求的方法，其特征在于所述溶剂是甲苯。

12、如权利要求 1-9 任一项所要求的方法，其特征在于多孔材料是催化剂、催化剂添加剂或吸收剂。

13、如权利要求 12 所要求的方法，其特征在于所述催化剂是流化催化裂解催化剂。

14、如权利要求 12 所要求的方法，其特征在于所述催化剂是氯化处理催化剂。

15、一种进行如权利要求 3、5-14 中任一项方法的装置，包括装有包含分子量为 250 至 50,000 的探针分子的溶液和多孔固体、其固液比为 0.2 至 10 重量%的容器，检测器，泵，和连接这些部件的管。

16、如权利要求 15 所要求的装置，包括配有搅拌装置的容器，和与检测器连接的探针。

17、如权利要求 15 或 16 所要求的装置，其特征在于该检测器是分光光度计。

18、如权利要求 15 或 16 所要求的装置，其特征在于该检测器是荧光检测器。

19、一种筛选催化剂的方法，包括将新鲜多孔催化剂老化，然后按照权利要求 2 的方法定量 Akzo 可及性指数。

20、如权利要求 19 所要求的方法，其特征在于该催化剂是流化催化裂解催化剂，且老化在典型流化催化裂解条件下进行。

21、如权利要求 19 所要求的方法，其特征在于在老化期间存在 Fe、V、Ca 和/或 Na。

检测多孔材料对于大化合物的可及性的方法和装置 以及使用该检测方法筛选催化剂的方法

发明领域

本发明涉及一种检测多孔材料对于大的、优选硬的和通常高分子量化合物的可及性的方法，其中将多孔材料加入装有溶解在溶剂中的通常高分子量的大化合物的搅拌容器中，并定期分析该化合物在溶液中的浓度。本发明进一步涉及实施该方法的装置和一种筛选催化剂的方法。

发明背景

多孔材料对于通常高分子量的大化合物的可及性是重要的特征，例如在催化中就是如此。多孔材料的可及性可以在其制备和加工期间显著地变化。例如，在材料的制备或加工期间，会形成内部（孔阻塞，小孔等）或外部（例如形成皮层）的扩散阻隔物，从而降低材料的可及性。影响这些阻隔物的重要因素是构成成分的性能（流变性、尺寸、反应性、结晶性等）和应用条件（pH、T、时间等）。扩散阻隔物可以在催化剂寿命期间或再生期间由于烧结、被金属（例如Fe、V、Ca、Na）或焦炭污染或在催化剂表面上形成低可及性皮层而形成。扩散阻隔物的形成以及进而可及性的降低会导致在各种催化反应体系中活性的明显降低。

在由于在多孔材料外表面上形成低可及性皮层而形成扩散阻隔物的情况下，孔的入口变窄，同时总孔体积却几乎不受影响。该皮层仅仅限制相对大的和硬的分子进入孔。所以，研究多孔材料孔径的常规静态技术，例如Hg孔隙度检测法、氮吸收法等，并不适合检测这种皮层的存在。为了监测皮层的形成和孔对于通常高分子量的大化合物的可及性，和为了能开发具有高可及性的催化剂，重要的是该可及性可以快速、简易和准确地以动态方式检测。此外，必要的是，实验结果能够与多孔材料在使用条件下的可及性相关联。在本说明书中，这些条件称为应用条件。

J.Saint-Just, Ind. Eng. Chem. Prod. Dev. 第19卷(1980)71-75页中描述了

一种通过氢化处理催化剂检测沥青质（即，Kuwait 久沸残渣）的吸收的方法。该检测方法通过使含有沥青质的甲苯溶液循环通过固定催化剂床（由玻璃棉载附）和分光光度计来进行。在 550nm 处的吸收降低作为时间的函数来检测。

该方法有几个缺点。第一个缺点是溶液在固定催化剂床上流过，这会引发检测到主要色谱特征，即吸收作用，例如吸收容量和竞争性吸收，而不是穿透、扩散或可及性作用。尽管这些作用都会影响化合物的穿透时间，但是它们不能分离和通过该方法单独检测。如在本说明书中随后解释的那样，扩散作用的检测是将实验结果与多孔材料的应用条件相关联的前提条件。第二个缺点是，由于甲苯强制流过催化剂床和载体玻璃棉而形成甲苯泡。为了防止这些泡引起分光光度计的不稳定吸收读数，需要储库来捕捉这些泡。此外，该方法的结果仅仅与含钒的化合物被催化剂的吸收程度关联。Saint-Just 的出版物没有提供其中结果与在使用条件下的催化剂可及性相关联的方法。

X. Yang 等人在 Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem. 第 41 卷(1996)1013-1019 页公开了对沥青质在 NiMo/Al₂O₃ 催化剂（即，氢化处理催化剂）中的受阻扩散的研究。为此，将催化剂颗粒加入装有沥青质的 THF 溶液的搅拌容器中。定期地人工取出样品，并通过尺寸排阻色谱法（SEC）检测这些样品中沥青质的浓度。该文献没有提供其中检测催化剂的可及性并将其与在使用条件下的催化剂可及性相关联的方法。

发明概述

本发明涉及一种检测多孔材料对于大的、优选硬的和通常高分子量的化合物的可及性并将所述可及性与多孔材料在使用条件（即应用条件）下的可及性关联的方法。具体地说，本发明提供一种检测 10 微米粒度的多孔材料的可及性的方法。该方法包括将多孔材料加入装有溶解在溶剂中的通常高分子量的化合物（下文中称为探针分子）的搅拌容器中，并定期分析该探针分子化合物在溶液中的浓度。该分析可以自动进行。

在优选的实施方案中，自动分析通过使溶解的探针分子在搅拌容器和

检测器之间循环来进行。为了避免多孔材料循环通过该系统，搅拌容器的出口配有过滤器。在另一个优选实施方案中，自动分析通过在搅拌容器内的探针来进行，其中该探针与检测器连接，换句话说，该分析在现场进行。

本发明还涉及一种进行根据这些优选实施方案的方法的装置，该装置包括配有搅拌装置的容器，检测器，泵，和连接这些部件的管，或者配有搅拌装置的容器和与检测器连接的探针。

本发明进一步涉及一种筛选催化剂的方法，包括将新鲜催化剂老化，然后定量 Akzo 可及性指数。该指数可以从上述检测可及性的方法获得。

本发明的详细描述

大多数本体催化方法，例如氢化处理 (HPC) 或流化催化裂解 (FCC)，都在高温和气相中进行。所以，如果我们要研究例如 HPC 或 FCC 催化剂对于大的、硬的和/或高分子量的化合物的可及性，进行的实验就必须与 HPC 或 FCC 工艺条件关联。对于根据本发明的可及性实验，与上述现有技术的实验相比，这是可能的。尽管本发明方法检测多孔材料对于大的、通常高分子量的化合物在液相中的可及性，但是通过使用无因次参数，使得这些结果与在不同温度、压力和各相中的扩散行为关联。

为了能将在液相中获得的结果与在不同温度和各相中的扩散行为关联，必要的是用无因次参数描述扩散过程，例如相对浓度和无因次时间 (J.Crank, *The Mathematics of Diffusion*, Clarendon Press, Oxford, 1975)。高分子量化合物的相对浓度是其在特定时刻的浓度除以其在实验开始时的浓度。无因次时间公知为傅里叶准数，定义为 $(D_{\text{eff}}t) / (d_p^2)$ ，其中 D_{eff} 是在多孔材料中的有效扩散系数， t 是时间， d_p 是催化剂颗粒直径。用相对浓度对傅里叶准数做图，得到普遍适用的曲线，在下文中称为普适扩散系数曲线。从 1 减去，得到吸收。所述仅仅含有无因次参数的普适扩散系数曲线与各相和温度无关。有效扩散系数由在游离溶液中的本体扩散因子和多孔材料的流变学因子组成。本体扩散因子对于特定多孔材料而言是常数，有效扩散系数是流变学因子的量度，进而是多孔材料可及性的量度。

在多孔材料与溶解的探针分子接触时，该化合物的浓度降低。这种降低特别依赖于时间，溶液量与多孔材料量之比，探针分子在游离溶液中的本体扩散系数，探针分子的尺寸，以及多孔材料的流变学，例如其曲率、颗粒的几何形状和尺寸、孔隙率、总孔体积、孔尺寸分布、孔的几何形状、扩散阻隔物和吸收容量。

吸收曲线的描述在数学上是复杂的，因为必须考虑高分子量化合物浓度的降低和多孔材料的具体几何形状。但是，在吸收开始时，既在低傅里叶准数时，描述变得较简单，可以建立在吸收和有效扩散系数之间的关系。

根据本发明，多孔材料对于通常高分子量的大化合物的可及性通过 Akzo 可及性指数 (AAI) 来定量。高分子量化合物在溶液中的相对浓度 (%) 可以对时间的平方根 (分钟) 做图。AAI 定义为该曲线的初始斜率。可以通过将曲线中最陡的第一部分的最佳可能正切线画出来而人工测定。AAI 也可以通过将相对浓度的第一部分 (即前 4 分钟) (C) 与时间的平方根 (t) 的曲线进行二次多项式拟合来自动测定：

$$C=100+a \cdot \sqrt{t} + b \cdot (\sqrt{t})^2$$

AAI 现在定义为 $AAI=-a$ 。

AAI 与有效扩散系数的平方根成比例。如上所述，有效扩散系数由在游离溶液中的本体扩散因子和多孔材料的流变学因子组成。本体扩散因子是常数，有效扩散系数是流变学因子的量度。通过有效扩散系数可以测定特定多孔材料的流变学因子在普适扩散系数曲线中的相对位置。由于流变学因子是多孔材料的一种性质 (与发生扩散的相无关)，可以正确评价可及性 (AAI)，这还适用于其中使用多孔材料的其它条件，即应用条件。

本发明还提供自动或人工检测在多孔材料存在下溶解的探针分子的浓度降低。当自动检测时，取样频率可以高达 4 次/秒，这使得能准确检测初始浓度的降低。自动检测允许高分辨率的检测。在高分辨率的检测中，可以检测在大范围可及性中的小可及性差异。在这些情况下，扩散系数曲线的形状提供了关于传质阻力的隐藏机理的信息。所述高分辨率检测可以例如用于催化剂开发。在另一方面，还可以使用本发明的方法进行快速低分辨率的检测。这种检测可以用于 E-cat 样品的场内检测和用于快速筛选大

量样品。对于快速低分辨率的检测，还可以人工检测浓度。

可通过本发明方法检测可及性的多孔材料可以是催化剂、催化剂添加剂、载体、吸收剂等，前提是高分子量化合物能吸收在多孔材料的表面上。如果该化合物不能吸收在多孔材料上，则其浓度的降低将仅仅依赖于扩散系数，该过程太快以致不能单独检测。此外，必须注意，催化剂量与溶剂量之比是现实的；催化剂量与溶剂量之比应该选择使得能发生可检测的吸收。

可以检测具有在 40-5000 微米范围内的不同粒度的多孔材料的可及性。例如，可以检测 HPC 和 FCC 催化剂的可及性。

尽管可以检测具有各种粒度的材料的可及性，但是 AAI 值取决于材料的粒度。实际上，AAI 与粒度成反比。这可以理解为在恒定重量下，随着粒度的增加，可用于吸收的外表面将减少。所以，为了比较各种材料的可及性，建议使用所述材料的特定筛目级分。合适的筛目级分的典型例子包括 45-53 微米、53-63 微米、63-75 微米和 53-75 微米级分。

AAI 值进而与多孔材料的量成线性比例。随着多孔材料的量的增加，可用的外表面将增加，导致较高的 AAI 值。与上述讨论相似，在比较不同材料的 AAI 值时，该量应该保持恒定。在含有高分子量化合物的溶液中，多孔材料的量优选是 0.5-5 重量%。

可按照本发明方法检测其可及性的通常高分子量的大化合物还优选称作探针分子。

合适的探针分子是大尺寸的（分子量为 250-50000），倾向于吸收在多孔材料的内表面上。它们的量必须可用合理的信噪比检测。如果探针分子本身不可检测，则其可测性可以通过用官能团改性探针来实现。

合适的探针分子的例子是卟啉、沥青质、交联聚合物，例如聚苯乙烯、聚芳酰胺，支化链烷，包括树枝状物、甾族化合物、叶绿素、乌头碱、贝比碱 d、葡聚糖、番木瓜碱（d）（4757）、葡萄糖、硅烷、巴基球、有机金属配合物，无机和有机金属化合物。优选的是卟啉和沥青质，特别是当检测催化剂的可及性时，因为它们与催化操作中遇到的化合物相似。

卟啉是多环的高度不饱和化合物，它含有 4 个氮原子。适用于本发明

方法的卟啉的例子是四苯基卟啉。

沥青质可以定义为通过加入 40 倍过量正庚烷而从油样品中沉淀出的物质，其可溶于纯甲苯（J.G.Spegt,S.E.Moschopedis,Symposium on the Chemistry of asphaltenes,Sept. 9-14, 1979, ACS, Washington, 910 页）。沥青质的结构取决于作为其来源的油的类型。在本发明方法中优选使用的沥青质是在 Kuwait 真空气油（Kuwait VGO）中存在的沥青质，这可以通过在 560nm 光谱分析来检测，具有 0.2-1.6nm 的回转半径。沥青质可以通过尺寸排阻色谱法来分级。

在本发明方法中可使用的溶剂是甲苯或其极性与甲苯极性相当或比甲苯极性低的有机溶剂。在本说明书中，在色谱意义上，极性由 Snyder's Solvent Polarity parameter(L.R.Snyder, J.Chromatogr,32,223(1974); J.Chromatogr.Sci.,16,223(1978))定义。根据该定义，甲苯的极性是 2.4。

这些溶剂的例子是正构或支化的链烷，例如正戊烷、正己烷、正庚烷、异辛烷；环烷烃，例如环戊烷、环己烷；芳族化合物，例如苯、二甲苯、硝基苯；卤代化合物，例如 FC-75、FC-43、1-氯丁烷、2-氯丙烷、溴代甲烷、氯苯、溴苯、碘苯、氟苯、二氯甲烷、氯仿；醚类，例如正丁醚、异丙醚、苯基醚、苄基醚、乙醚；胺类，例如三乙胺、丙胺；醇类，例如正辛醇、异戊醇、叔丁醇、正丁醇、正丙醇；和其它类型的化合物，例如二硫化碳、苯乙醚、磷酸三甲苯酯、茴香醚、四氢呋喃、乙酸乙酯、苯乙酮、甲乙酮、环己酮、二噁烷喹啉、吡啶、硝基乙烷和丙酮。

在本发明方法中使用的溶液的优选量取决于搅拌容器的体积，和在循环系统的情况下取决于管的体积、流动池的体积以及流速。每个系统将具有其最佳值。通常，该系统的总体积可以在 10-500ml 的范围内，优选 30-100ml。容器内的固液比可以为 0.2-10 重量%，优选 1-4 重量%，而在该溶液中的探针分子浓度可以是 0.01-10 重量%，优选 1-4 重量%。

探针分子浓度可以通过任何合适的用于分析特定分子的检测器来检测。这些检测器的例子是在 HPLC 系统中常用的那些，例如 UV/Vis 分光光度计、荧光检测器、折射指数检测器或电化学检测器。也可以采用其它检测原理，例如（近）红外光谱和 RAMAN 光谱。优选，UV/Vis 分光光

度计用作检测器。所用光的波长取决于探针分子和溶剂的性质。在沥青质的情况下，波长通常高于 400nm，优选 560nm。卟啉的浓度可以在接近卟啉 Soret 带的波长下检测。

在第一个实施方案中，溶液在搅拌容器和检测器的流动池之间循环。在第二个实施方案中，搅拌容器含有与检测器连接的探针以便现场检测高分子化合物的浓度。

本发明还涉及一种用于检测根据第一实施方案多孔材料对于通常高分子量的大化合物的可及性的装置。该装置包括搅拌容器。该容器可以简单地是烧瓶或任何其它类型的（玻璃）反应器。容器内容物、即含有探针分子和所加多孔材料的溶液的搅拌可以通过任何种类的搅拌设备来进行，例如磁力搅拌器、机械搅拌装置、旋涡混合器或自旋器。管连接了搅拌容器和检测器的流动池。溶液通过这些管的循环可以利用具有低容纳体积的泵来实现，例如蠕动泵或活塞泵。泵抽速率可以例如是 10-30g/分钟，不会影响 AAI 值。优选的泵抽速率将取决于系统的体积和在该系统中存在的溶液量。

为了防止多孔材料循环通过该系统，溶液经由过滤器离开搅拌容器。

检测器能以每秒检测至少 1 次的频率自动分析在循环溶液中的高分子量化合物的浓度。优选使用能每秒进行至少 4 次检测的检测器。

本发明进一步涉及检测根据第二实施方案多孔材料对于通常高分子量的大化合物的可及性的装置。该装置包括搅拌容器和与检测器连接的探针。合适的探针例如是光学探针（IR、RAMAN、ATR）和传感器（pH 传感器、质量转换器、离子选择性电极、量热传感器、生物化学传感器）。

本发明还涉及一种筛选催化剂的方法，包括将新鲜催化剂老化，然后定量 Akzo 可及性指数。在具体实施方案中，该方法用于 FCC 催化剂，该催化剂在典型 FCC 条件下老化。为了检测污染性金属例如 Fe、V、Ca 或 Na 的影响，在老化期间可以存在这些金属。

当 FCCU 在扩散受限区域中操作时，催化剂的结构是特别重要的。如在实施例 1 中显示，当 AAI 低于特定值（它对于每个装置特征是典型的）时，催化剂性能快速变差。该值称作“临界”AAI。这种 AAI 的降低立即导致

性能的快速变差，例如汽油收率，特别是在塔底物转化中。更具体地说，塔底物的比重也受催化剂的 AAI 的影响。

下面通过实施例进一步说明本发明

实施例

通过在烘箱中将 Kuwait VGO 进料加热到 70°C 来制备 15g Kuwait VGO 在甲苯中的 1L 溶液。15g 的热 Kuwait VGO 悬浮在 200ml 热甲苯中。充分搅拌该混合物，并用甲苯调节到 1L。该溶液储存在暗处。

将 50.00g 该溶液加入 100ml 烧瓶（玻璃）中，该烧瓶通过管与蠕动泵和检测器连接。该溶液用叶片式搅拌器于 400rpm 搅拌，蠕动泵设定为 21g/分钟。

分光光度计用作检测器。用甲苯溶液将该分光光度计设定为 0。

接着，将 1g 的 FCC 催化剂 53-75 微米筛目级分加入 Kuwait VGO 的甲苯溶液中。用分光光度计于 560nm 波长每秒检测一次沥青质的浓度。

5 分钟后，停止检测，用吸收率对时间的平方根作图。检测斜率，即 Akzo 可及性指数（AAI）。

检测几个催化剂的 AAI。对于一些催化剂，可及性变差。所述催化剂在 FCCU 中检测。发现当 AAI 降低到低于 4（对于 FCCU 的临界 AAI）时，催化剂性能受损，导致转化率、汽油收率和塔底物收率的快速变差。