

# 均匀设计在沸石改性过程中的应用

尹泽群 毕道义

抚顺石油化工研究院 辽宁省抚顺市

**摘要：**将均匀设计应用于沸石分子筛的改性研究中，用中国数学会均匀设计分会的均匀设计软件包，按 12 个实验的 1 个定性因素 6 个定量因素混合均匀设计表安排试验，对试验结果进行二次逐步回归，在改性沸石的物性指标和改性条件之间建立了模型方程，预报值与实测值结果非常一致。

## 1、前言

沸石分子筛是一类由硅氧四面体和铝氧四面体通过共用氧原子相互连接成的具有均匀晶内孔道的晶态微孔材料，可作为吸附剂和催化剂广泛地应用在石油化工等多个领域。目前世界上已知结构的天然沸石有 50 多种，人工合成沸石有 200 多种，工业大量应用的只要 A、X、Y、M、ZSM5 和 等几种，而在炼油工业中，特别是在加氢裂化工艺中大量工业应用的更是集中在 Y 型沸石等极少数沸石上。做为催化剂或催化剂酸性载体，一般要根据反应的要求对 Y 沸石的酸性在一定的范围内进行调变，主要的调变手段是离子交换和脱铝。脱铝方法主要有水热脱铝、化学试剂脱铝和脱铝补硅，而实际沸石分子筛的改性常常是将几种方法组合起来，由此可得到物化性质相差较大的各种改性沸石。但是，这种由多种方法组合来制备改性沸石的过程中牵涉的影响因素大大增加，按常规的试验方法需要做大量的实验，为此我们将均匀设计应用在沸石的改性研究中，不仅节省了大量的人力和物力，而且大大加快了试验进程，取得了非常满意的结果。

## 2、试验方案设计及其结果

在 Y 沸石的改性研究中，衡量产物催化性能好坏的主要指标是改性沸石的硅铝比 (Y1)、结晶度 (Y2) 和晶胞参数 (Y3)，而对这些指标影响较大的因素是原料沸石的晶胞参数 (X1)、酸浓度 (X2)、反应温度 (X3)、反应时间 (X4)、酸用量 (X5)、盐浓度 (X6) 和酸类型 (X7)。

采用中国数学会均匀设计分会的均匀设计软件包，打开《含定性因素设计》确定一组有 12 个实验的含 6 个定量因素、1 个定性因素的 7 因素混合水平均匀设计表 1，将该表中的各因素各水平值替换成实际数值即得到用于安排每次实验的试验设计表，按该表安排实验并将试验结果整理后最终得到 Y 沸石改性研究的均匀设计试验结果表 2。

表 1 U12 (2\*6\*3\*2\*3\*3\*2) 表

U12 (2*6*3*2*3*3*2) CD2=0.2173							
	X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7
1	1	3	3	1	1	2	A2
2	1	2	1	1	3	2	A1
3	1	5	3	2	2	1	A1
4	1	4	2	1	3	1	A1
5	1	5	3	1	2	3	A2
6	1	6	2	1	2	3	A2
7	2	4	2	2	1	1	A1
8	2	6	3	2	3	2	A2
9	2	1	1	1	2	1	A2
10	2	1	2	2	1	3	A1
11	2	3	1	2	3	2	A1
12	2	2	1	2	1	3	A2

表 2 均匀设计试验结果

	X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	Y1	Y2	Y3
1	24.30	0.6	95	60	250	1.0	0	30.12	110	24.30
2	24.30	0.4	20	60	750	1.0	1	22.62	107	24.32
3	24.30	1.0	95	120	500	0	1	148.9	114	24.30
4	24.30	0.8	55	60	750	0	1	69.12	111	24.28
5	24.30	1.0	95	60	500	2.0	0	107.1	115	24.29
6	24.30	1.2	55	60	500	2.0	0	72.19	111	24.26
7	24.33	0.8	55	120	250	0	1	29.98	101	24.31
8	24.33	1.2	95	120	750	1.0	0	103.9	112	24.28
9	24.33	0.2	20	60	500	0	0	16.10	102	24.33
10	24.33	0.2	55	120	250	2.0	1	16.48	102	24.33
11	24.33	0.6	95	120	750	1.0	1	47.19	108	24.30
12	24.33	0.4	95	120	250	2.0	0	19.20	100	24.33

### 3、数据处理

为了研究在 Y 沸石改性过程中原料沸石的晶胞参数 (X1)、酸浓度(X2)、反应温度(X3)、反应时间(X4)、酸用量(X5)、盐浓度(X6)和酸类型 (X7) 对产物硅铝比 (Y1)、结晶度(Y2)和晶胞参数(Y3)的影响程度和变化规律,采用中国数学会均匀设计分会编制的均匀设计软件包,用二次逐步回归法对试验结果进行回归处理。

表 3 第 1 个因变量的逐步回归结果及分析

$Y_1 = 10.2633216$ $-0.0198068 * X_{1X3}$ $+1.3522462 * X_{2X3}$ $+27.2364989 * X_{2A1}$	项次	系数	F	p	
	C		10.2633216	0.414	
	X <sub>1X3</sub>	-0.0198068		2.496	
	X <sub>2X3</sub>	1.3522462		28.629	
	X <sub>2A1</sub>	27.2364989		3.216	
R <sup>2</sup> =0.8573		s=19.3563			
方差分析表					
方差来源	平方和	自由度	均方	F	p
回归 SR	18009.7873	3	6003.2624	16.0230	0.000960
残差 SE	2997.3281	8	374.6660		
总和 ST	21007.1154	11			
F=16.02 > F <sub>0.01</sub> (3,8)=7.59，故此回归方程高度显著。					

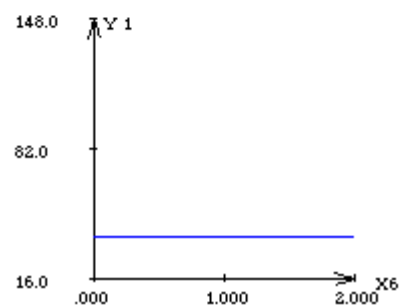
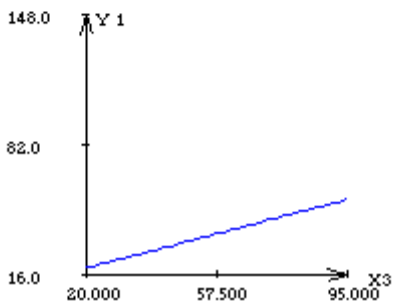
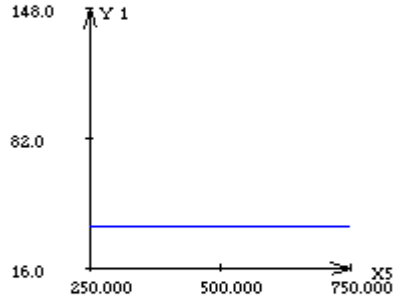
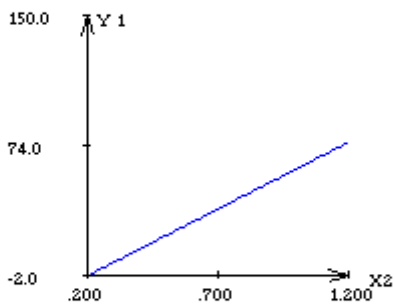
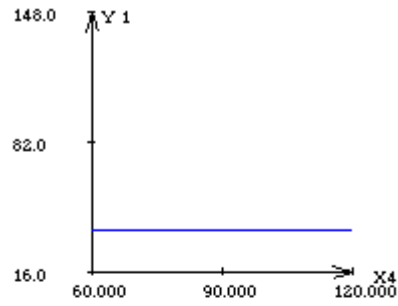
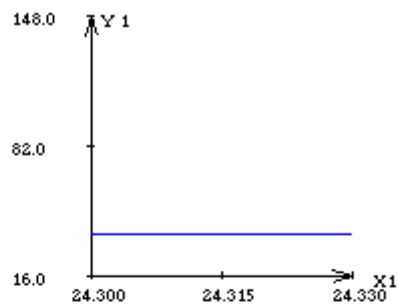


表 4 第 2 个因变量的逐步回归结果及分析

Y2 = 6986.0438340		项次	系数	F	p
-283.0401861 * X1		C	6986.0438340	306.529	
+0.0002032 * X3X5		X1 -	283.0401861	297.539	0.000
-0.0214578 * X3X6		X3X5	0.0002032	250.395	0.000
-0.0075363 * X5A1		X3X6	-0.0214578	21.688	0.003
+1.8251714 * X6A1		X5A1	-0.0075363	40.469	0.001
		X6A1	1.8251714	13.808	0.010
R <sup>2</sup> =0.9896			s =0.7318		
方差分析表					
方差来源	平方和	自由度	均方	F	p
回归 SR	305.0364	5	61.0073	113.9047	0.000007
残差 SE	3.2136	6	0.5356		
总和 ST	308.2500	11			
F=113.90 > F <sub>0.01</sub> (5,6)=8.75 , 故此回归方程高度显著。					

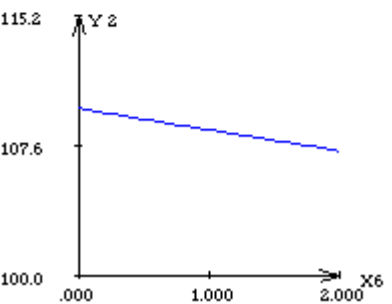
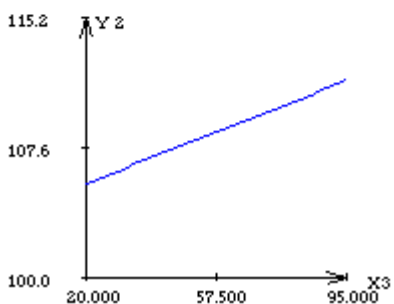
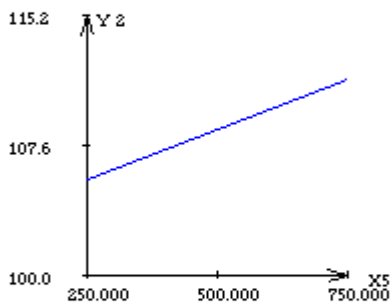
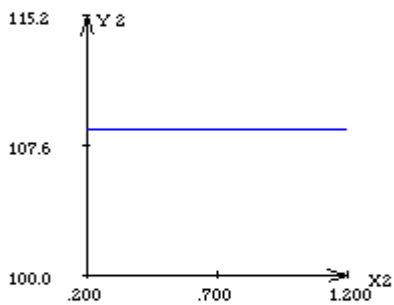
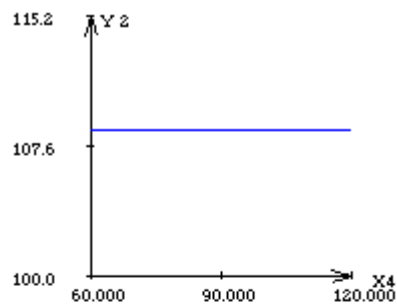
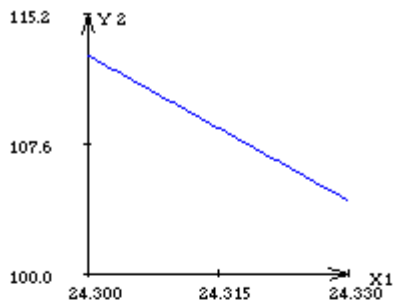
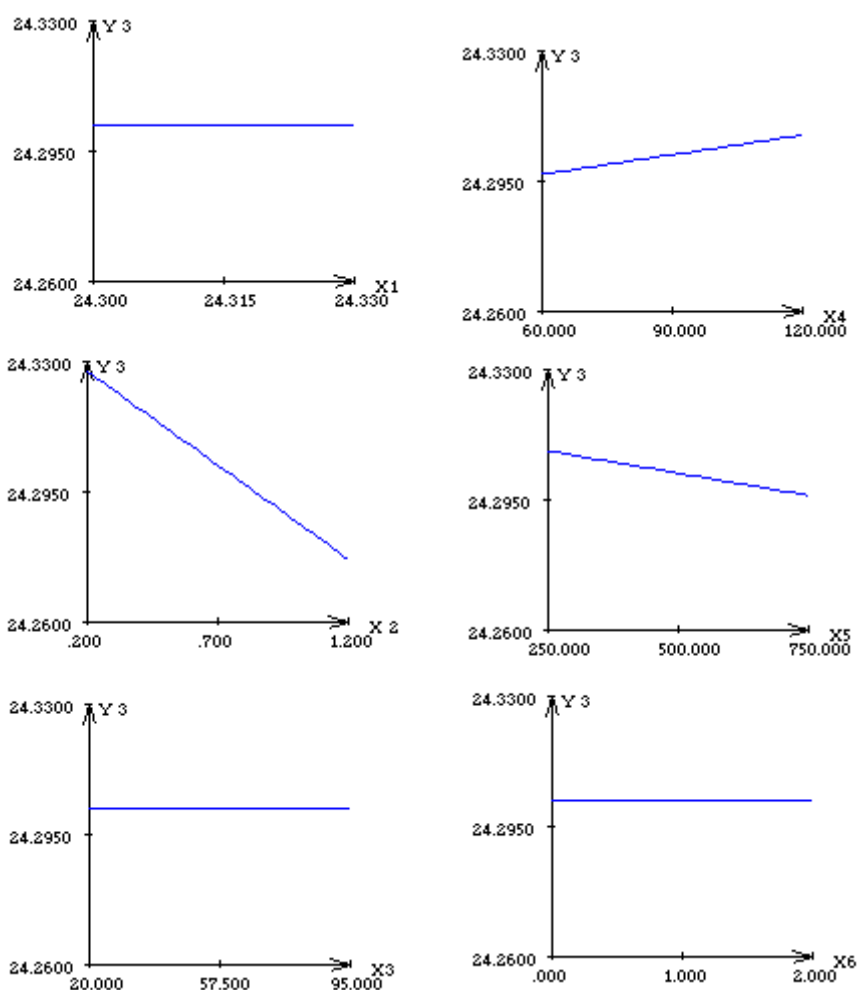


表 5 第 3 个因变量的逐步回归结果及分析

$Y_3 = 24.3494442$ $-0.0901293 * X_2$ $+0.0004409 * X_2X_4$ $-0.0000003 * X_4X_5$		项	次	系	数	F
		p				
		C		24.3494442		18480170.757
						0.000
		X <sub>2</sub>		-0.0901293		74.946
						0.000
		X <sub>2</sub> X <sub>4</sub>		0.0004409		15.790
				0.004		
X <sub>4</sub> X <sub>5</sub>		-0.0000003		5.080		
				0.054		
R <sup>2</sup> =0.9305			s =0.0070			
方差分析表						
方差来源	平方和	自由度	均方	F	p	
回归 SR	0.0052	3	0.0017	35.7062	0.000056	
残差 SE	0.0004	8	0.0000			
总和 ST	0.0056	11				
F=35.70 > F <sub>0.01</sub> (3,8)=7.59 , 故此回归方程高度显著。						



#### 4、方程验证

根据以上回归分析,确定一个制备硅铝比为 50~60 的改性 Y 沸石的制备条件,试验结果见表 3。

表 6 回归方程验证结果

样品	实测值			预报值		
	Y1	Y2	Y3	Y1	Y2	Y3
3U-19	61.46	113	24.29	61.07	114	24.30

由以上结果可见,实测值与预报值已非常接近。

#### 5、小结

将均匀设计应用于沸石分子筛的改性研究,不仅节省了大量的人力和物力,而且大大加快了试验进程,取得了非常满意的结果。

#### 参考文献

- [1]方开泰 马长兴, 正交与均匀试验设计, 香港浸会大学, 2000。
- [2]郑明东 刘炼杰等, 化工数据建模与试验优化设计, 中国科技大学, 2000。