

FCC 复活催化剂性能评价研究

卢国俭*, 邹翔, 朱英杰, 胡振宇

(连云港师范高等专科学校, 江苏 连云港 222006)

摘要:采用前期控制性浸出废 FCC 催化剂复活结构研究中的工艺条件及参数, 所制备的复活催化剂中 Ni 的质量分数为 2 800 $\mu\text{g/g}$, V 为 1 000 $\mu\text{g/g}$, Fe 为 1 600 $\mu\text{g/g}$; 金属 Ni 的脱出率为 37.8%, V 为 72.2%; Fe 为 87.1%。复活催化剂的比表面积、微孔、介孔体积提高了 1 倍左右, 接近新鲜催化剂的比表面积和孔体积。复活催化剂的催化性能在重油微反装置上进行了测试, 与废催化剂比较微反活性提高了 6.46%, 轻油的收率提高了 13.93%, 重油降低了 5.55%, 产品分布良好。不足之处是焦炭量略有升高。

关键词:复活催化剂; 废催化剂; 催化性能; 微观结构

中图分类号:TE624.41

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)12-0110-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.12.026

Performance evaluation for regenerated FCC catalyst

LU Guo-jian*, ZOU Xiang, ZHU Ying-jie, HU Zhen-yu

(Lianyungang Normal College, Lianyungang 222006, China)

Abstract: The structures of the regenerated exhaust FCC catalyst are controlled through optimizing the technological conditions and parameters. The mass content of Ni, V and Fe in the regenerated catalyst is 2 800, 1 000 and 1 600 ppm, respectively. And the extraction efficiency of Ni, V and Fe from exhaust FCC catalyst is 37.8%, 72.2%, and 87.1%, respectively. The specific surface area, micropore and mesopore volume of the regenerated catalyst all increase by around 1 times than exhaust one, which is close to that of fresh catalyst. The catalytic performance of the regenerated catalyst is evaluated over the heavy oil micro-reactor, and the results show that its micro reactive activity increases 6.46% than that before regeneration, the yield of light oil increases by 13.93%, the yield of heavy oil decreases by 5.55%. The product composition distributes well. The shortage is that the yield amount of coke increases.

Key words: regenerated catalyst; exhaust catalyst; catalytic performance; microscopic structure

催化裂化是炼油工业中最重要的二次加工过程, 全球每年催化裂化催化剂用量大约为 350 kt^[1]。随着全球原油变重和高硫量、高金属含量劣质重质原料的使用, 在石油裂解过程中, 原料中 Ni、Fe 和 V 等重金属沉积到催化剂上, 同时在催化剂裂解和再生过程中高温烧结使催化剂的微孔、介孔堵塞, 比表面积变小, 所有这些因素均会导致催化剂的活性和选择性下降, 产品分布和总收率变差^[2-4]。炼油厂通常的方法是不断补充新鲜催化剂, 卸出部分活性差的废催化剂。由于卸出的废催化剂仍然具有部分活性, 恢复废弃 FCC 催化剂的活性成为人们关注和研究的热点^[5]。

目前, 对废 FCC 催化剂复活方法及复活后催化剂的催化性能研究报道较少, 主要回收方法为磁分离回收技术, 其原理为对重金属污染较重的催化剂通过磁选分离, 然后将污染较轻的催化剂返回使用, 但在实际的应用中, 效果并不理想^[6-8]。这主要由于磁分离技术只能分离污染较重的催化剂颗粒, 并未对催化剂中的重金属大部分去除, 同时磁分离技

术对 FCC 催化剂的微孔、介孔等微观结构并未改善。本课题组在前期对废 FCC 催化剂在控制性浸出过程结构变化的研究中发现, FCC 催化剂污染主要发生在催化剂外表面, 通过控制性浸出实验可以使部分 Ni 和大部分 V、Fe 得以去除^[9]。笔者将进一步对复活催化剂的性质及催化剂的催化性能进行测试评价, 这对于完善该技术和产业化具有重要的指导意义。

1 实验部分

1.1 原料

实验中所用的废催化剂为江苏省新海石化有限公司催化裂解装置卸载的废催化剂; 新鲜催化剂为中国石化催化剂有限公司生产的石油裂解催化剂。

1.2 试验仪器与设备

复活催化剂中含有的 Si、Ni、Nb 等难溶解成分, 先用氢氟酸消解法溶解样品, 然后用 ICP-OES 等离子发射光谱仪测定。等离子发射光谱仪为美国 HORIBA JOBIN YVON S.A.S 公司生产的 ICP Optical

收稿日期: 2017-09-04

基金项目: 2015 年江苏连云港市产业前瞻重点研发项目(项目号 SH1505); 石油裂解废催化剂复活利用及零排放关键技术应用研究

作者简介: 卢国俭(1966-), 男, 博士, 副教授, 主要从事固体废弃物综合回收及储氢材料的研究, luguojian813@163.com。

Emission Spectrometer ULIMR 2 型等离子发射光谱仪。复活催化剂实验设备为水浴锅 (HHW21.420 (A) II)、实验室搅拌器 (SJB-S 450)、pH 计 (PHS-3C)、离心机、电热鼓风干燥箱 (WGLL-65BE)、马弗炉 SX2、循环水式多用真空泵 SHB-B95、真空干燥箱 DZF-6020、梨型分液漏斗等。催化剂重油微反性能测试设备为固定床反应器,如图 1 所示。

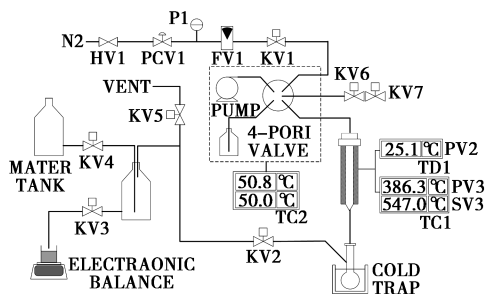


图 1 重油微反产物分布测试示意图

1.3 试验样品

试验样品为新鲜催化剂、废催化剂和复活催化剂,新鲜催化剂和废催化剂均采集石油裂解工艺设备中使用和卸载的同一批样品。复活催化剂采用前期最优工艺条件:质量分数为 1% 乙酸、乙二酸的混合酸控制性的浸出,反应温度为 50℃,搅拌转速为 260 r/min,反应时间为 90 min,液固比为 5:1,在此基础上,浸渍 2% 硝酸镧铈混合溶液,浸渍时间为 3 h,焙烧温度为 650℃,焙烧 2.5 h 试样,所有试验样品均在 780℃ 老化 17 h^[9]。

1.4 样品表征

采用 N₂ 静态吸附容量法测比表面积和孔结构,测试仪器为 Miro-meritics 公司生产的 ASAP-2010 吸附仪,吸附质为 N₂,吸附温度为液氮温度,样品吸附前于 105℃ 脱气 1 h,350℃ 脱气 3 h,比表面积通过 BET 方法测算。微孔和中孔分别采用 HK、BJH 计算法计算。

催化反应性能评价:微反活性在 MRCs-8006 型催化裂化重油微反装置上测试;重油微反在自行设计的小型固定流化床装置上进行反应性能的评价,原料为减二蜡油,反应温度为 540℃,催化剂装填质量为 5 g,剂油比为 5:1,质量空速为 16 h⁻¹,N₂ 吹扫,吹扫时间为 10 min,收集气体和油品进行离线分析。

利用 HP 5890A 气相色谱仪进行气体产品定量分析;利用 Aigment 6890N 气相色谱仪进行液体产品模拟蒸馏分析;利用 HP2304A 气相色谱仪并采用热导分析法进行催化剂含碳量测定。

2 实验结果

2.1 复活催化剂的化学性质

前期最佳工艺条件下制备的复活催化剂的化学成分如表 1 所示。由表 1 可以看出,复活催化剂与废催化剂比较,金属 Ni 的脱出率为 37.8%;V 的脱出率为 72.2%;Fe 的脱出率为 87.1%,稀土氧化物通过浸渍补偿已接近新鲜催化剂的质量分数。复活催化剂与新鲜催化剂中的重金属比较,复活催化剂中 Ni 的质量分数远高于新鲜催化剂,重金属 V、Fe 的质量分数接近新鲜催化剂。

表 1 复活石油裂解催化剂样品主要成分

质量分数/%					
项目	Al	Si	Ni	V	Fe
新鲜催化剂	29.80	40.22	0.02	0.02	0.06
废催化剂	26.63	41.23	0.45	0.36	1.24
复活催化剂	26.64	41.56	0.28	0.10	0.16
项目	Ca	Na	Nb	RE _x O _y	
新鲜催化剂	0.10	0.15	11.80	4.20	
废催化剂	0.45	0.95	0.24	3.78	
复活催化剂	0.13	0.12	11.68	4.31	

2.2 复活催化剂的物理性质

FCC 催化剂反应性能主要取决于催化剂中活化分子、载体的微观结构。催化反应在催化剂表面进行,催化剂必须要有较大的比表面才有较高的活性;要使原油分子容易进入催化剂微孔内,并使反应物分子容易移出,催化剂必须保持一定的孔体积。

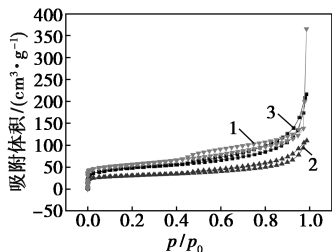
复活催化剂的微观结构如表 2 所示。由表 2 可以看出:与新鲜催化剂相比,废催化剂的孔体积、比表面积降低了将近一半,而催化剂颗粒内表面积、外表面积及平均孔径都不同程度的变小。这主要是由于催化剂在石油裂解过程中,特别是再生过程中烧结、污染物的堵塞,使介孔大量封闭、堵塞造成的^[10]。复活 FCC 催化剂的比表面积和孔体积接近新鲜催化剂,说明通过控制性的弱酸浸出工艺,不仅可以去除部分重金属,而且具有明显的扩孔作用。

表 2 复活催化剂的微观结构

项目	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	外表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	微孔表面/ (m ² ·g ⁻¹)	孔体积/ (mL·g ⁻¹)	平均孔直 径/nm
废催化剂	111.0	71.4	39.58	0.265	7.423
复活催化剂	196.3	102.5	90.1	0.41	8.31
新鲜催化剂	206.1	112.7	93.37	0.56	11.990

FCC 催化剂的吸附等温线如图 2 所示。由图 2

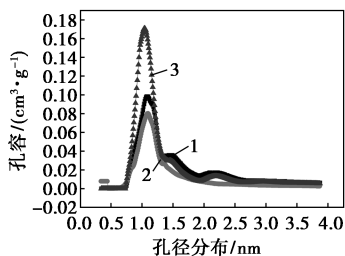
可以看出,新鲜催化剂、复活催化剂和废催化剂在低 p/p_0 区曲线呈向上凸起趋势,在较高 p/p_0 区,等温线缓慢上升,当相对压力接近 1 时,等温线迅速提升,说明 FCC 催化剂的吸附等温线是典型的 IV 型等温线,FCC 催化剂中含有一定量的介孔和大孔存在。与废催化剂相比,复活催化剂的吸附体积显著增加,其吸附脱附滞后回环变大,说明废催化剂经过复活工艺处理后,其介孔和大孔的体积远高于废催化剂,接近新鲜催化剂。这与表 2 中的测试结果一致,同时图 4 的介孔及大孔分布图是对该结果的有力佐证,另外这一结果也与刘秀梅等^[11]对 FCC 催化剂孔结构研究结果基本一致。



1—新鲜催化剂;2—废催化剂;3—复活催化剂

图 2 FCC 催化剂的吸附等温线

催化剂微孔分布图如图 3 所示。由图 3 可以看出,孔径在 0.75~1.5 nm 范围内,复活催化剂、新鲜催化剂和废催化剂三者的微孔孔径基本相同,复活催化剂的微孔体积有所增加;在 1.5~2.5 nm 范围内,复活催化剂的体积高于废催化剂的体积,接近甚至超过新鲜催化剂,这主要由于酸性溶剂对小孔径孔笼的扩充作用所致。此外,在弱酸性体系下,无定型 Si 物种有可能嵌入分子筛骨架使得微孔孔体积有所增加^[11]。

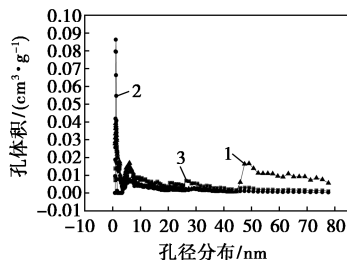


1—新鲜催化剂;2—废催化剂;3—复活催化剂

图 3 催化剂的微孔分布图

催化剂介孔、大孔分布图如图 4 所示。由图 4 可以看出,通过重金属去除和弱酸扩孔后,复活催化剂的介孔、中孔(5~35 nm)体积明显增加,介孔、中孔的增加源于微孔孔道内重金属 Ni、Fe 和 V 的去除和弱酸的溶解作用,使堵塞的孔道得以畅通。同

时,酸溶会导致部分骨架铝溶蚀,使微孔相互贯穿,形成介孔和中孔。但与新鲜催化剂相比,复活催化剂的大孔体积远低于新鲜催化剂的体积,催化剂中大孔恢复并不明显,其原因还需进一步深入研究。



1—新鲜催化剂;2—废催化剂;3—复活催化剂

图 4 催化剂的介孔及大孔分布图

2.3 复活催化剂的催化性能

复活催化剂性能指标如表 3 所示。由表 3 可以看出,复活催化剂与废催化剂、新鲜催化剂相比,催化剂主成分 Al_2O_3 的质量分数变化不大,说明 Al_2O_3 在复活过程中的损失较少,催化剂酸性并未减弱,复活催化剂的比表面积和孔体积与废催化剂相比提高了近 1 倍,所有这些优良的指标为催化剂复活提供了保证。测试结果显示,复活催化剂的微反活性比废催化剂提高了 6.4%,比新鲜催化剂的微反活性高出了 2.8%,说明复活催化剂性能优良。

表 3 复活催化剂性质指标

项目	新鲜催化剂	废催化剂	复活催化剂
灼烧减量/%	≤13.0	7.8	7.9
$w(Al_2O_3)/\%$	51.2	51.1	50.6
$w(Na)/\%$	0.12	0.95	0.25
孔体积/($mL \cdot g^{-1}$)	0.56	0.27	0.41
比表面积/($m^2 \cdot g^{-1}$)	206	111	196
表观堆比/($g \cdot mL^{-1}$)	0.72	0.71	0.71
磨损指数	1.8	2.1	2.6
筛分(40~149 μm)	91.6	75.8	89.8
微反活性(4 h)	81.6	73.1	86.4
微反活性(7 h)	65.1	61.5	67.9

固定床反应器中所得产品分布如表 4 所示。由表 4 可以看出,复活催化剂对轻油有较高的选择性,与废催化剂对比,汽油的选择性提高了 2.31%,柴油的选择性提高了 11.6%,液化气降低了 7.78%,重油降低了 5.55%,焦炭量略有升高。复活催化剂与废催化剂相比,不但转化率高,而且汽油、柴油的收率高。复活催化剂具有良好的选择性和活性,这主要是由于复活催化剂中大孔数量多,重金属含量低,从而有利于裂化反应^[12]。

表4 固定床反应器中所得产品分布 %

项目	新鲜催化剂	废催化剂	复活催化剂
干气	5.99	6.81	6.22
液化气	20.23	31.74	23.96
汽油	35.26	38.59	40.90
柴油	16.19	7.54	19.14
重油	17.30	10.31	4.76
焦炭	8.32	6.89	7.69
物料平衡	83.03	91.00	90.15
轻油收率	51.47	46.13	60.06
总液体收率	71.70	77.87	84.02
转化率	82.70	89.69	95.24

2.4 问题及讨论

在石油裂解过程中,新鲜催化剂活性非常高,导致系统产气率高,产油率低,不能直接使用。一般先加入平衡剂,然后均匀地补入新鲜催化剂来提高轻油的产率和降低催化剂的加入量和成本^[13]。所以,废催化剂只要使部分重金属脱除,恢复部分微孔、介孔的孔径及孔体积,从机理上分析,相当于恢复了催化剂的部分活性。实验结果显示,复活催化剂微观结构中的介孔和微孔的体积指标已十分接近新鲜催化剂,复活催化剂的微反活性高出新鲜催化剂 2.8%,轻油产率高出新鲜催化剂 8.59%,高出废催化剂 13.93%,所以从催化剂的微观结构和轻油产率结果看,已达到新鲜催化剂的部分性能,甚至超过新鲜催化剂的性能。然而复活催化剂的产气量偏低,焦炭量偏高,仍需要改善。但综合考量各方面的利弊因素,复活催化剂可以完全或部分代替新鲜催化剂。

在废催化剂复活过程中,Ni 的去除非常困难,去除率只有 35%左右,现有文献的研究中并未有发现特别好的方法,这主要由于 Ni 在石油裂解及再生过程中变化复杂,质量分数又低,无法进行过程检测。Ni 在原油中主要以卟啉镍的形式存在,但在废催化剂中主要以镍尖晶石的形式存在^[14-15]。而金属镍具有很强的脱氢作用,可造成液化气、干气中氢质量分数升高,生焦增大,轻油收率降低^[16]。本实验中未对液化气、干气中氢质量分数进行检测,所以无法确定剩余 Ni 对催化剂性能的影响。但从实验结果看,残存的微量 Ni 对石油裂解产物汽油、柴油的产率影响并不大,这一结果仍有待于进一步研究。

复活催化剂的性能测试是在小型固定床上进行

的,试验时间太短,需要提升管反应器连续运转 72 h 来验证复活催化剂性能的稳定性。

3 结论

采用控制性浸出废 FCC 催化剂复活方法,可使重金属 Fe、V 大部分除去,Ni 的去除率可达到 37%,活性组分子筛的主要成分得以保留;复活催化剂的比表面积、微孔和介孔的孔道得以恢复,其体积也接近新鲜催化剂。复活催化剂与废催化剂催化性能相比,其活性和选择性得到了大幅度地提高,轻油产率高于新鲜催化剂。复活催化剂的焦炭产率偏高,这与复活催化剂中金属 Ni 偏高有一定的关系。

参考文献

- [1] 周明,吴津,叶红,等.FCC 废催化剂的处理与综合运用[J].石油化工与安全环保技术,2011,23(4):57-59.
- [2] 赵海军,王凌梅,张爱红,等.FCC 催化剂的再生回用技术展望[J].石油与天然气化工,2006,35(6):455-458.
- [3] Lauren Wu, Fady Khalil, Gary M Smith, *et al.* Effect of solvent on the contaminant nickel for laboratory deactivation of FCC catalysts [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2015, 207: 195-199.
- [4] Guo Huiqing, Wang Linlin, Chen Xiaopeng, *et al.* Ni-Supported FCC spent catalysts for turpentine oil hydrogenation [J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2015, 29(4): 851-858.
- [5] 刘腾,邱兆富,杨骥,等.我国废炼油催化剂的产生量、危害及处理方法[J].化工环保,2015,35(2):159-164.
- [6] 许友好.我国催化裂化工艺技术进展[J].中国科学:化学,2014,44(1):13-24.
- [7] 蒋林时,李娜.FCC 催化剂及磁分离后性能研究[J].山东大学(自然科学版),2006,21(1):76-81.
- [8] 郝代军,王志杰.磁分离技术用于回收被重金属污染的 FCC 催化剂[J].石油炼制与化工,2001,32(3):12-17.
- [9] 卢国俭,刘培,朱英杰,等.废 FCC 催化剂复活再生结构变化研究[J].稀有金属,2016,40(12):1240-1248.
- [10] 蒋林时,李娜.FCC 废催化剂及磁分离后性能研究[J].山东大学学报(自然科学版),2006,21(1):76-78+81.
- [11] 刘欣梅,张新功,潘正鸿,等.FCC 废催化剂的复活效果研究[J].石油炼制与化工,2006,36(7):44-47.
- [12] 王世环,张杰潇,许明德,等.FCC 催化剂后处理工艺制备催化剂的表征[J].石油炼制与化工,2014,45(8):11-16.
- [13] 沈兴,武利春,刘建,等.重油高效转化 FCC 催化剂的工业应用[J].石油炼制与化工,2015,46(12):10-13.
- [14] 高永灿,叶天旭,李丽,等.镍对催化裂化催化剂的污染特性[J].石油大学学报(自然科学版),2000,24(3):41-46.
- [15] 杜晓辉,张海涛,高雄厚,等.镍、钒对 FCC 催化剂结构和反应性能的影响[J].石油学报(石油加工),2015,31(5):1063-1068.
- [16] 杜晓辉,唐志城.镍钒污染对催化裂化催化剂的影响[J].化学工程与装备,2011,05:10-13. ■