

# 磷改性调变 HSY-LaY 催化剂的酸性及其重油催化裂化性能的研究

杨克琳<sup>1</sup>, 谭涓<sup>1\*</sup>, 陈芸<sup>1</sup>, 赵强<sup>2</sup>, 张小虎<sup>2</sup>

(1. 大连理工大学化工与环境生命学部化工学院, 辽宁 大连 116024;

2. 陕西煤化工技术工程中心有限公司, 陕西 西安 710075)

**摘要:**采用直接磷改性和铵交换复合磷改性 2 种路线对 HSY-LaY 催化剂进行改性处理并对其重油催化裂化活性进行评价。结果表明, HSY-LaY 经铵交换后 Na<sup>+</sup> 质量分数下降, 表面 L 酸量降低, B 酸量提高, 汽油收率和液化气收率明显提高。磷的加入能够显著调变催化剂的酸量和酸强度, 并使 B 酸量大幅增加。1% P/L-A 样品具有优异的催化裂化性能, 重油转化率高达 93.8%, 汽油收率达 54.1%, 柴汽质量比仅为 0.4。

**关键词:**重油催化裂化; 磷改性; 柴汽比; 液化石油气

中图分类号: TQ426.6; O643.36

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)12-0194-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.12.041

## Acidity changes of HSY-LaY catalyst by phosphorus modified and effect on its performance in RFCC

YANG Ke-lin<sup>1</sup>, TAN Juan<sup>1\*</sup>, CHEN Yun<sup>1</sup>, ZHAO Qiang<sup>2</sup>, ZHANG Xiao-hu<sup>2</sup>

(1. School of Chemical Engineering, Faculty of Chemical, Environmental and Biological Science and

Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;

2. Shaanxi Coal Chemical Technology Engineering Centre Co., Ltd., Xi'an 710075, China)

**Abstract:** HSY-LaY catalyst prepared by using small size of HSY zeolite sample with high framework SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio is treated by direct phosphorus modification or ammonium exchange composite phosphorus modification. The activities of the modified catalysts in heavy oil catalytic cracking (RFCC) are evaluated. Results show that the content of Na<sup>+</sup> in HSY-LaY catalyst decreases after ammonium exchange, on which the amount of L acid sites decreases and the amount of B sites acid increases. The yields of both gasoline and liquefied petroleum gas are significantly improved by using the modified catalyst. It is thought that the acid content and acid strength of the catalysts can be adjusted obviously by impregnation of phosphorus pentoxide, and the amount of B acid sites is also significantly increased. The 1% P/L-A catalyst presents high performance in RFCC, over which the conversion rate of heavy oil reaches 93.8 wt%, the gasoline yield is as high as 54.1 wt% and the yielding ratio of diesel to gasoline is 0.4.

**Key words:** RFCC; modification by phosphorus; yielding ratio of diesel-gasoline; LPG

随着科技的快速发展, 全球炼油能力稳步提升, 至 2018 年已达 49.5 亿 t, 其中我国达 8.3 亿 t<sup>[1]</sup>。但原油的重质化问题愈加严重, 预计 2020 年后全球重质原油储量将占原油可采储量的 50% 以上<sup>[2]</sup>。因此, 重质油的高效加工利用成为进一步提升炼油能力的关键。

重油催化裂化 (RFCC) 技术能将重油有效地转化为轻质化、清洁化的高价值产品。目前, 我国燃油结构发生变化, 柴油市场饱和, 而汽油消费量逐年提升, 预计 2025 年消费柴汽比将低至 0.74。同时化工产品的需求推动了液化石油气 (LPG) 的需求量大增, 2020 年产量将达到 3 890 万 t<sup>[3-4]</sup>。因此开发新型 RFCC 催化剂、提高重油转化能力同时有效调整

产品构成至关重要。

作为 FCC 催化剂的主要活性组分, 常规 Y 型分子筛晶粒尺寸约为 1~2 μm, 孔道尺寸较小, 限制了重油大分子的扩散, 造成分子筛孔道内的活性中心无法被完全利用。研究发现小晶粒 (<500 nm)、高骨架硅铝比 (SiO<sub>2</sub> 与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 物质的量比 ≥ 6.0) 的 NaY 分子筛 (HSY) 具有更大的比表面积, 表面活性中心数量多, 有利于重油大分子在活性位上充分反应<sup>[5-6]</sup>。

首先对稀土 Y 型 HSY-LaY 催化剂的结构、物化性质和催化裂化性能进行了研究。在此基础上, 考察了磷改性对 HSY-LaY 催化剂酸性及催化裂化性能的影响。

收稿日期: 2020-02-11; 修回日期: 2020-10-07

作者简介: 杨克琳 (1995-), 男, 硕士研究生, 研究方向为 RFCC 催化剂的合成, 1471422914@qq.com; 谭涓 (1973-), 女, 博士, 副教授, 研究方向为沸石分子筛的合成与应用, 通讯联系人, tanjuan@dlut.edu.cn。

## 1 实验部分

### 1.1 原料及试剂

工业级 HSY-LaY 分子筛,陕西煤化工技术工程中心有限公司生产;铝溶胶,武汉鑫海石油制品有限公司生产;苏州高岭土;氯化铵;磷酸二氢铵。

### 1.2 催化剂制备

将 HSY-LaY 分子筛、高岭土和铝溶胶混合均匀,经烘干、焙烧制备成催化剂,标记为 L-A。将样品以质量比 1:10 的比例加入氯化铵溶液中,90℃ 搅拌 1 h,水洗、烘干得到的催化剂样品,标记为 L-B。采用等体积浸渍法对 L-A 和 L-B 样品进行磷改性,室温浸渍 4~6 h,烘干、焙烧得到不同磷浸渍量(以  $P_2O_5$  计)的 P/L-A 和 P/L-B 催化剂。

### 1.3 催化剂表征

利用日本理学 D/max-2500 型 X 射线衍射仪对催化剂进行表征,衍射源为 Cu  $K\alpha$  ( $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ ),工作电压为 45 kV,工作电流为 200 mA,扫描范围  $2\theta$  为  $5 \sim 40^\circ$ 。根据水热老化前后 533 特征衍射峰 ( $2\theta = 23.6^\circ$ ) 高度变化计算结晶保留度。

利用荷兰帕纳科 (PANalytical) 公司生产的 Axios Advanced 型 X 射线荧光光谱仪对催化剂进行分析。

利用大连理工大学自主搭建的氨吸附-程序升温脱附仪对催化剂进行分析。

利用 Bruker 公司生产的 TENSOR27 型红外光谱仪进行吡啶红外 (Py-IR) 表征。样品在  $350^\circ\text{C}$ 、 $1 \times 10^{-2} \text{ Pa}$  下处理 40 min。饱和吸附吡啶后,分别在  $200^\circ\text{C}$  和  $300^\circ\text{C}$  及  $1 \times 10^{-2} \text{ Pa}$  下脱附 20 min,根据文献[7]中所述的方法计算酸量。

### 1.4 催化剂活性评价

催化剂样品经  $800^\circ\text{C}$ 、17 h 水热老化处理后,在 MRCS-8010 型催化裂化重油微反装置上进行反应活性评价。反应温度为  $482^\circ\text{C}$ 、剂油比为 3、空速为  $16 \text{ h}^{-1}$ ,收集气相、液相产物进行分析。重油转化率 (C) 的计算式为:

$$C = [(1 - m_1) / 1.33] \times 100\%$$

式中:  $m_1$  为未转化的重油质量, g。

汽油、柴油和液化气收率之和为总液收 (Y), 汽油+液化气收率为  $Y^*$ 。

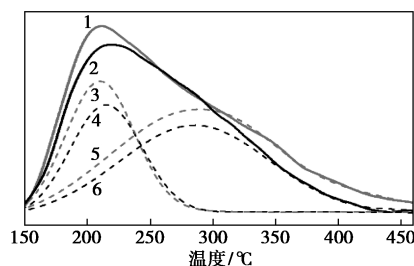
## 2 结果与讨论

### 2.1 HSY-LaY 催化剂的表征

XRF 组成测定表明,铵交换后的 HSY-LaY 样

品 (L-B) 的  $\text{Na}^+$  质量分数由 0.49% 降至 0.27%,  $\text{La}_2\text{O}_3$  质量分数由 6.07% 降至 5.76%, 说明  $\text{Na}^+$  的交换度进一步提高, 分子筛表面的  $\text{H}^+$  数目增加, 因而表面 RE/H 比例略有降低。

HSY-LaY 催化剂样品的  $\text{NH}_3$ -TPD 图如图 1 所示。

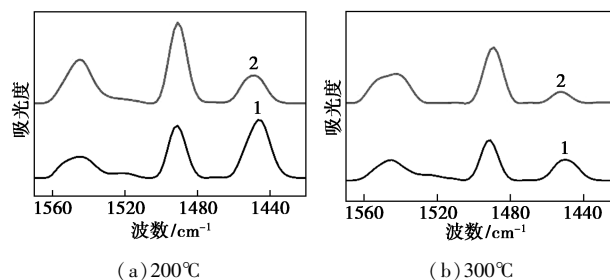


1—L-B; 2—L-A; 3—L-B 低温分峰拟合曲线;  
4—L-A 低温分峰拟合曲线; 5—L-B 中高温分峰拟合曲线;  
6—L-A 中高温分峰拟合曲线

图 1 HSY-LaY 催化剂样品的  $\text{NH}_3$ -TPD 图

由图 1 中可以看出, 2 个样品的  $\text{NH}_3$ -TPD 曲线中均出现 2 个氨脱附峰, 铵交换前 HSY-LaY 样品 (L-A) 出现在  $214^\circ\text{C}$  和  $286^\circ\text{C}$  处, 铵交换后 HSY-LaY 样品 (L-B) 出现在  $209^\circ\text{C}$  和  $297^\circ\text{C}$  处, 分别归属于弱酸中心和中强酸中心。与 L-A 相比, L-B 样品表面弱酸中心强度略有降低, 中强酸中心强度增加, 弱酸中心和中强酸中心的数目明显增多。

HSY-LaY 催化剂样品的 Py-IR 图及酸性质分析数据分别如图 2 及表 1 所示。从图 2 及表 1 中可以看出, L-A 的 L 酸中心数目较多, 且主要为弱酸中心, 这是因为经  $\text{La}^{3+}$  交换后 Y 分子筛有脱铝现象<sup>[8]</sup>, 低配位的非骨架 Al 增多, 导致其 L 酸量较多<sup>[9]</sup>。铵交换后, L-B 表面的 L 酸中心数目大幅降低, 而其弱 B 酸及中强 B 酸中心数目大幅提高, 这是因为  $\text{NH}_4^+$  交换出了更多  $\text{Na}^+$ , 引入了更多的质子酸中心。



1—L-A; 2—L-B

图 2 HSY-LaY 催化剂样品的 Py-IR 图

表 1 HSY-LaY 样品的酸性质分析数据

样品	弱酸量/ ( $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ )		中强酸量/ ( $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ )		总酸量/ ( $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ )	
	B 酸	L 酸	B 酸	L 酸	B 酸	L 酸
	L-A	11	61	31	25	42
L-B	40	34	52	9	92	43

2.2 HSY-LaY 催化剂的重油微反活性

HSY-LaY 样品的重油微反活性评价结果如表 2 所示。由表 2 可见,L-A 具有很高的催化裂化活性,重油转化率高达 92.9%,焦炭产率仅为 3.8%。但其产物分布并不理想,液化气收率为 9.2%,汽油收率为 46.4%,柴油收率仍处于较高水平。铵交换后,L-B 的液化气收率和汽油收率分别提高了 4.9%和 4.7%,柴汽比降至 0.3,产物分布更加合理。这是因为 L-B 表面 B 酸中心数目增加,使氢转移指数显著提高,二次反应程度加深,柴油分子、汽油分子发生二次裂化反应的几率上升<sup>[10]</sup>。

表 2 HSY-LaY 样品的重油微反活性评价结果

评价指标	L-A	L-B	$\Delta$
产品分布/%			
干气	0.8	1.1	+0.3
液化气(LPG)	9.2	14.1	+4.9
汽油(C5-221℃)	46.4	51.1	+4.7
柴油(221-343℃)	32.8	17.2	-15.6
重油(>343℃)	7.1	11.0	+3.9
焦炭	3.8	5.4	+1.6
总液收/%	88.3	82.5	-5.8
重油转化率/%	92.9	89.0	-3.9
氢转移指数	0.6	1.2	+0.6
柴汽比	0.7	0.3	-0.4

2.3 磷改性对 P/HSY-LaY 结构的影响

不同磷浸渍量的 P/HSY-LaY 样品的 XRD 图如图 3 所示。由图 3 可以看出,经不同磷浸渍量改性的催化剂样品均以 Y 型分子筛为主,磷的引入没有改变样品的晶体结构<sup>[11]</sup>。但 P/L-B 样品在  $2\theta=12.3^\circ$  处的衍射峰强度明显降低,说明铵交换复合磷改性对稀土离子的迁移有一定影响<sup>[12]</sup>。P/HSY-LaY 样品经 800℃、17 h 水热老化后的结晶保留度如表 3 所示。由表 3 中可以看出,磷改性有效地提高了 P/HSY-LaY 样品的水热稳定性,但随磷浸渍量的提高呈先升高后降低的趋势。

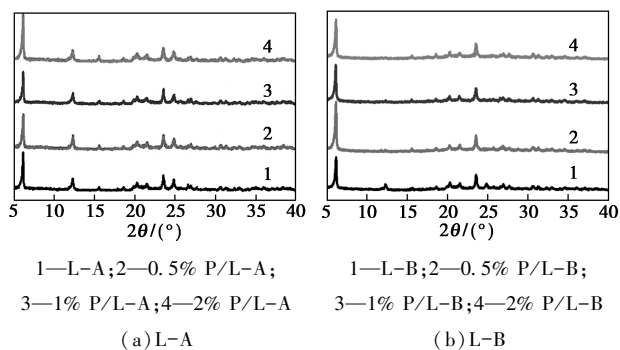


图 3 不同磷浸渍量的 P/HSY-LaY 样品的 XRD 图

表 3 水热老化前后 P/HSY-LaY 样品的结晶保留度

样品	结晶保留度/%	样品	结晶保留度/%
L-A	11.2	L-B	11.3
0.5% P/L-A	15.6	0.5% P/L-B	12.7
1% P/L-A	18.7	1% P/L-B	15.4
2% P/L-A	13.4	2% P/L-B	11.8

2.4 磷改性调变 P/HSY-LaY 酸性质

图 4 为不同磷浸渍量的 P/HSY-LaY 样品的  $\text{NH}_3$ -TPD 曲线。由图 4 中可以看出,当浸渍量为 0.5% 时,0.5% P/L-A 和 0.5% P/L-B 的弱酸中心和中强酸中心的强度和酸量均明显提高。这是因为磷浸渍量较低时,主要在分子筛表面形成含端氧和端羟基的单聚态磷,Al 通过氧桥与 P 相连,Al—OH 被 P—OH 取代,使催化剂的弱酸量和中强酸量增加<sup>[13]</sup>。当浸渍量为 1% 时,1% P/L-A 的弱酸中心与 L-A 相比变化不大,中强酸中心强度和酸量略有降低;而 1% P/L-B 样品的弱酸和中强酸量均大幅降低,同时酸中心的分布更为复杂。当 P 浸渍量高于 1% 后,P/L-A 和 P/L-B 样品的弱酸中心、中强酸中心的强度和酸量均进一步降低。这是因为稀土复合磷改性后生成超细的 RE-P-O 氧化物,覆盖了沸石外表面的部分酸中心<sup>[14]</sup>。

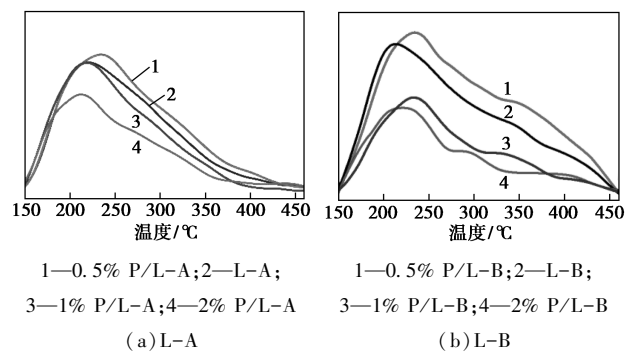
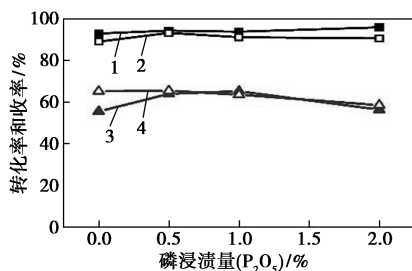


图 4 不同磷浸渍量的 P/HSY-LaY 样品的  $\text{NH}_3$ -TPD 图

## 2.5 磷改性对 P/HSY-LaY 催化裂化性能的影响

不同磷浸渍量对 P/HSY-LaY 样品重油催化裂化活性的影响如图 5 所示。由图 5 中可以看出,不同磷浸渍量的 P/HSY-LaY 的重油转化率均高于未改性样品。与 L-A 相比,0.5% P/L-A 和 1% P/L-A 的重油转化率提高了约 1 个百分点,2% P/L-A 的重油转化率提高了约 3 个百分点。但是,P/L-A 的汽油+液化气收率( $Y_{P/L-A}^*$ )随磷浸渍量的增加呈现先增加后下降的趋势,其中 1% P/L-A 最高,由 55.6% 提高至 65.3%。与 L-B 样品相比,0.5% P/L-B 样品的重油转化率提高了 4 个百分点,汽油+液化气收率( $Y_{P/L-B}^*$ )达 65.5%。提高磷浸渍量至 1.0%~2.0%,P/L-B 催化剂的重油转化率和汽油+液化气收率均呈现出缓慢下降的趋势。



1— $C_{P/L-A}$ ; 2— $C_{P/L-B}$ ; 3— $Y_{P/L-A}^*$ ; 4— $Y_{P/L-B}^*$

图 5 不同磷浸渍量对 P/HSY-LaY 样品重油催化裂化活性的影响

不同磷浸渍量对 P/HSY-LaY 样品产物分布的影响如表 4、表 5 所示。与 L-A 样品相比,0.5% P/L-A 样品的汽油收率提高了 8.7%,柴油收率降低

表 4 不同磷浸渍量对 L-A 样品产物分布的影响

评价指标	L-A	0.5% P/ L-A	1.0% P/ L-A	2.0% P/ L-A
产品分布/%				
干气	0.8	0.8	0.9	0.8
液化气(LPG)	9.2	8.9	11.2	8.7
汽油(C5-221℃)	46.4	55.1	54.1	47.7
柴油(221~343℃)	32.8	26.6	23.0	35.1
重油(>343℃)	7.1	5.7	6.2	4.0
焦炭	3.8	3.1	4.5	3.8
总液收/%	88.3	90.5	88.4	91.4
重油转化率/%	92.9	94.3	93.8	95.9
氢转移指数	0.6	1.0	1.1	0.6
柴汽比	0.7	0.5	0.4	0.7

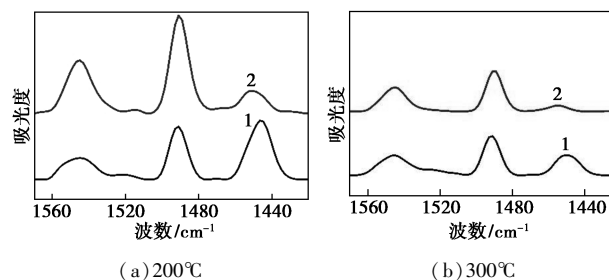
了 6.2%;提高磷浸渍量至 1%,P/L-A 在保持高汽油收率的同时,液化气收率提高了 2.0%,柴汽比进一步降低,说明磷改性对 L-A 样品酸中心的调变改善了产物分布。提高磷浸渍量至 2%后,柴油收率大幅提高。与 L-B 样品相比,0.5% P/L-B 样品的汽油收率提高了 4.7%,柴汽比仅为 0.4。随着磷浸渍量的增加,P/L-B 催化剂的催化裂化性能逐渐下降。这一结果与 P/L-B 催化剂表面酸中心密度下降和酸中心分布的变化密切相关。

表 5 不同磷浸渍量对 L-B 样品产物分布的影响

评价指标	L-B	0.5% P/ L-B	1.0% P/ L-B	2.0% P/ L-B
产品分布/%				
干气	1.1	0.9	0.9	0.9
液化气(LPG)	14.1	11.7	12.6	11.3
汽油(C5-221℃)	51.1	53.8	51.0	47.3
柴油(221~343℃)	17.2	22.1	21.3	24.9
重油(>343℃)	11.0	6.8	8.9	9.4
焦炭	5.4	4.7	5.4	6.1
总液收/%	82.5	87.6	84.8	83.5
重油转化率/%	89.0	93.2	91.1	90.6
氢转移指数	1.2	0.9	1.1	1.1
柴汽比	0.3	0.4	0.4	0.5

通过对比来看,1% P/L-A 样品与 0.5% P/L-B 样品均具有优异的催化裂化性能,但 0.5% P/L-B 催化剂需要经过铵交换和磷浸渍两步改性处理制得,而 1% P/L-A 催化剂只需要一步磷改性处理即可,更加节约成本。

1%磷浸渍前后 P/L-A 样品的 Py-IR 图及其酸性性质分析数据分别如图 6 和表 6 所示。



1—L-A; 2—1% P/L-A

图 6 1%磷浸渍前后 P/L-A 样品的 Py-IR 图

表 6 1%磷浸渍前后 P/L-A 样品的酸性质分析数据

样品	弱酸量/ ( $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ )		中强酸量/ ( $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ )		总酸量/ ( $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ )	
	B 酸	L 酸	B 酸	L 酸	B 酸	L 酸
L-A	11	61	31	25	42	86
1% P/L-A	68	12	35	5	103	17

从图 6 和表 6 可知,与 L-A 样品相比,1% P/L-A 的 L 酸量明显减少,而弱 B 酸量大幅增加。这是因为用较低浓度磷浸渍液改性时,磷酸盐水解产生磷酸,与分子筛表面的铝羟基发生一对一的反应,1 个铝羟基形成 2 个磷羟基,导致 1 个 B 酸中心被 2 个酸性较弱的 B 酸中心所取代,使 B 酸量增加<sup>[15-17]</sup>;同时 P 还与非骨架铝反应形成多重键,使 L 酸密度下降<sup>[11]</sup>。因此,1% P/L-A 催化剂的氢转移指数显著提高,汽油和液化气收率增加。

1% P/L-A 催化剂与参比剂的重油微反活性评价结果如表 7 所示。由表 7 可以看出,与工业参比剂相比,1% P/L-A 的重油转化率提高了 10.5%,汽油收率提高了 14.6%,汽油+液化气收率提高了 7.8%,柴汽比更低,表现出优异的重油催化裂化性能。

表 7 1% P/L-A 催化剂与参比剂的重油微反活性评价结果

评价指标	参比剂	1% P/L-A	$\Delta$
产品分布/%			
干气	1.2	1.0	-0.2
液化气(LPG)	18.0	11.2	-6.8
汽油(C5-221℃)	39.5	54.1	+14.6
柴油(221~343℃)	17.8	23.0	+5.2
重油(>343℃)	16.7	6.2	-10.5
焦炭	6.8	4.5	-2.3
总液收/%	75.3	88.3	+13.0
重油转化率/%	83.3	93.8	+10.5
氢转移指数	0.7	1.1	+0.4
柴汽比	0.5	0.4	-0.1

### 3 结论

HSY-LaY 经铵交换后  $\text{Na}^+$  质量分数进一步降低,弱 B 酸及中强 B 酸量明显增多,氢转移指数提高。磷改性不仅使 HSY-LaY 的水热稳定性提高,

还显著调变了酸量和酸强度分布,使 B 酸中心数目增多,有利于提高 RFCC 催化剂催化裂化活性,促进氢转移反应发生,改善产物分布。1% P/L-A 催化剂具有高重油转化率高和汽油收率的特点,其重油转化率达 93.8%,汽油收率达 54.1%,柴汽比仅为 0.4,具有良好的工业应用前景。

### 参考文献

- [1] 徐海丰.2018 年世界炼油行业发展状况与趋势[J].国际石油经济,2019,27(3):46-53.
- [2] 钟英竹,靳爱民.渣油加工技术现状及发展趋势[J].石油学报,2015,31(2):436-443.
- [3] 丁少恒.“十三五”我国成品油消费柴汽比预测[J].国际石油经济,2015,23(11):58-61.
- [4] 石宝明.我国 LPG 供求分析及展望[J].当代石油石化,2017,25(5):13-19.
- [5] 陈芸.改性 HSY 分子筛的制备及其渣油催化裂化性能评价[D].大连:大连理工大学,2018.
- [6] 王诗涵,谭涓,董小航,等.高岭土原位合成高硅铝比小晶粒 NaY 分子筛[J].工业催化,2019,27(6):54-61.
- [7] Emeis C A.Determination of integrated molar extinction coefficients for infrared absorption bands of pyridine adsorbed on solid acid catalysts[J].Journal of Catalysis,1993,141(2):347-354.
- [8] 孙敏,贺振富.稀土改性 Y 型分子筛的酸性研究[J].石油炼制与化工,2011,42(5):36-39.
- [9] 于善青,田辉平,朱玉霞,等.稀土离子调变 Y 型分子筛结构稳定性和酸性的机制[J].物理化学学报,2011,27(11):2528-2534.
- [10] 刘从华,邓友全.稀土和磷改性对裂化催化剂反应性能的影响[J].分子催化,2004,(2):115-120.
- [11] 崔程鑫,张孔远,肖常林,等.磷改性对 Pt/HZSM-5 催化剂的酸性及临氢异构化性能的影响[J].石油炼制与化工,2017,48(11):12-17.
- [12] 杜晓辉,张海涛,李雪礼,等.La 交换 NaY 分子筛中的离子定位和迁移规律[J].催化学报,2013,34(8):1599-1607.
- [13] Stanislaus A.Effect of phosphorus on the acidity of  $\gamma$ -alumina and on the thermal stability of  $\gamma$ -alumina supported nickel-molybdenum hydrotreating catalysts[J].Applied Catalysis,1988,39:239-253.
- [14] 郑淑琴,王志峰,孙书红,等.磷改性高岭土型流化催化裂化催化剂的表面酸性及裂化性能的研究[J].现代化工,2005,(10):38-41.
- [15] 陈清,沈本贤,凌昊.磷改性对超稳 Y 分子筛结构和表面性质的影响[J].华东理工大学学报(自然科学版),2006,(4):381-384.
- [16] Cordero R L.Surface changes of alumina induced by phosphoric acid impregnation[J].Applied Catalysis,1989,56:197-206.
- [17] Lercher J A,Rumplayr G.Controlled decrease of acid strength by orthophosphoric acid on ZSM-5[J].Applied Catalysis,1986,25:215-222.■