

分子筛类型对重质费托蜡加氢裂化 催化剂性能的影响

韩磊*, 刘树伟, 张小琴, 毛吉会, 张启科, 陈金霞

(陕西延长石油(集团)有限责任公司碳氢高效利用技术研究中心, 陕西 西安 710075)

摘要:在 Ni/W-USY/Al₂O₃ 催化剂中分别引入 ZSM-5 分子筛、ZSM-22 分子筛、SAPO-11 分子筛、 β 分子筛, 考察分子筛类型对重质费托蜡加氢裂化催化剂反应性能的影响。结果表明, 分子筛类型可改变催化剂的酸性质和孔道性质, 从而影响重质费托蜡加氢裂化反应温度窗口、转化率; 具有一维直孔道结构的 SAPO-11 和 ZSM-22 分子筛在加氢裂化反应中表现出优异的重质蜡转化率、轻质燃料油选择性, 有效抑制了轻烃的二次裂解, 降低了干气和液化气选择性; ZSM-22 分子筛在高转化率下抑制二次裂解性能尤为突出。

关键词:费托蜡; 分子筛; 加氢裂化; ZSM-22 分子筛; 轻质燃料油

中图分类号: TE643

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)S2-0274-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.S2.054

Effect of zeolite types on hydrocracking catalyst for heavy Fischer Tropsch wax

HAN Lei*, LIU Shu-wei, ZHANG Xiao-qin, MAO Ji-hui, ZHANG Qi-ke, CHEN Jin-xia

(Hydrocarbon High-efficiency Utilization Technology Research Center, Shaanxi Yanchang

Petroleum (Group) Co., Ltd., Xi'an 710075, China)

Abstract: ZSM-5, ZSM-22, SAPO-11, and β zeolites are respectively added in Ni/W-USY/Al₂O₃ catalysts to investigate the effects of the zeolites on the performance of the catalysts in hydrocracking of Fischer Tropsch wax. The result indicates that the zeolites can change the acidity and pore properties of the catalysts, which has an important impact on the temperature window of hydrocracking reaction and the conversion of heavy wax. SAPO-11 and ZSM-22 zeolites, both with one-dimensional straight channel structure, can effectively inhibit the over cracking of light hydrocarbons, reduce the selectivity of dry gas and liquefied gas, and show an excellent reaction performance in conversion of heavy Fischer Tropsch wax and light fuel oil selectivity. Compared with SAPO-11 zeolite, ZSM-22 zeolite shows better inhibition to over cracking at a high conversion of heavy Fischer Tropsch wax.

Key words: Fischer Tropsch wax; zeolite; hydrocracking; ZSM-22 zeolite; light fuel oil

在“双碳”目标背景下, 现代煤化工产业急需突破源头减排和节能提效的瓶颈, 以科技创新推动下游化工产品向精细化、高附加值方向发展。煤间接液化制油是实现煤炭资源清洁转化、保障我国能源战略安全的重要措施。重质费托蜡是煤间接液化反应的主产物之一, 主要以 C₄~C₇₀ 的正构烷烃组成, 国内一般是通过固定床加氢裂化技术将其转化为轻质燃料油^[1]。

重质费托蜡在加氢裂化过程易发生低碳烃类二次裂化, 气体产率增加^[2], 轻质燃料油选择性较低, 不仅导致资源浪费, 还使该技术路线的经济性降低。USY 分子筛作为最常用的加氢裂化催化剂酸性载体^[3-5], 具有酸性适宜、催化活性理想以及经济实用等特点, 而引入适量其他类型分子筛是调控其催化反应性能的主要途径之一^[6]。研究表明, β 分子筛

是唯一具有三维十二元孔道结构的高硅沸石, 以其制备的催化剂在处理石油基蜡油时, 具有优异的加氢异构活性, 有利于减少二次裂化反应发生的几率, 提高中间馏分油选择性^[7]。以石蜡为原料的加氢裂化反应中, ZSM-5 分子筛表现出较好的低温反应活性和石脑油选择性^[8]。ZSM-22 分子筛和 SAPO-11 分子筛具有独特的一维十元环孔道、中等强度的表面酸度, 是加氢裂化、催化裂化、异构化反应的有效载体。ZSM-22 分子筛在长链正构生物烷烃(生物质油加氢脱氧产物)加氢裂化生产生物航油时, 原料转化率达 80% 以上, 可有效抑制过度裂解^[9]。SAPO-11 分子筛对长链正构烷烃具有明显的产物择形异构效应, 异构产物以甲基位于端位和碳链中心的单侧链异构体为主^[10]。

本研究以制备的 Ni/W-USY/Al₂O₃ 催化剂^[11]

收稿日期: 2022-01-20; 修回日期: 2022-04-06

基金项目: 陕西延长石油(集团)有限责任公司重点研发项目(YCSY2020KY-A-24)

作者简介: 韩磊(1987-), 男, 硕士, 工程师, 研究方向为石油加工、工业催化, 通讯联系人, hanleilive@163.com。

为基础,通过引入适量 ZSM-5 分子筛、ZSM-22 分子筛、SAPO-11 分子筛、 β 分子筛等,考察分子筛类型对重质费托蜡加氢裂化反应性能的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

以自制 USY 分子筛^[12]和拟薄水铝石(Al_2O_3 质量分数为 73%)为载体,采用天津南化催化剂有限公司的商业 ZSM-5 分子筛、ZSM-22 分子筛、SAPO-11 分子筛、 β 分子筛为添加物;负载金属 Ni、W 分别采用国药集团化学试剂公司生产的六水合硝酸镍、无水偏钨酸铵。催化剂各组分质量比例为 X:USY: Al_2O_3 :NiO:WO₃ = 5:15:50:7:23, X 为添加的分子筛。具体制备方法为:首先称取 USY、分子筛 X、 Al_2O_3 与蒸馏水均匀混合,经过滤、干燥后挤条成型,高温焙烧后获得催化剂载体;然后通过等体积浸渍法负载 Ni、W 金属化合物;最后经过干燥、焙烧获得加氢裂化催化剂,将其分别命名为 DH-Z5、DH-Z22、DH-S11、DH- β 。

1.2 原料分析

以国内某低温费托合成工业化装置产品为原料,原料元素组成、馏程分布、凝点以及密度如表 1 所示。

表 1 费托蜡的元素组成及性质

元素组成	C/%	H/%	N/%	S/%	O/%	H/C	凝点/ ℃	密度/ (g·mL ⁻¹)
费托蜡油	85.01	14.53	0	0	0.46	2.05	76	0.756
馏程分布/℃								
192.5	234.0	287.5	370.0	442.5	491.3	534.3	588.4	652.7
10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%

1.3 催化剂表征及产品分析

采用日本岛津公司的 XRD-6100 型 X 射线衍射仪对样品进行晶体结构表征,采用 Cu K α 射线($\lambda=0.1542\text{ nm}$),扫描范围 $2\theta=5^\circ\sim70^\circ$;比表面积和孔结构采用美国康塔公司生产的 NOVA 2000e 型多功能吸附仪进行测试,比表面积通过 BET 法测算,微孔和中孔分别采用 HK、BJH 法测定;采用 Quantachrome 公司 CHEMBET-3000 TPR/TPD 型化学吸附仪对试样的酸量和酸强度进行分析,氦气流速 20 mL/min,升温速率 10℃/min;采用美国赛默飞世尔公司 Nicolet ls50 型红外光谱仪分析样品的表面酸性,扫描范围为 400~4 000 cm⁻¹;采用 Agilent

7890B 气相色谱仪对裂解气相产物进行分析并对液相产物进行模拟蒸馏分析。

1.4 催化剂性能评价

采用 30 mL 固定床反应装置进行催化剂的性能评价。评价前对催化剂进行吹扫、升压、硫化等处理。催化剂评价条件为:反应压力 4.0 MPa,质量空速 1.5 h⁻¹,氢油体积比 1 000。重质费托蜡($\geq 370^\circ\text{C}$ 馏分)转化率、裂解气(C₁~C₄)选择性、轻质燃料油($\leq 350^\circ\text{C}$ 馏分)选择性及收率用式(1)~式(4)计算。

$$\text{转化率}/\% =$$

$$\frac{\{[\text{原料}(\geq 370^\circ\text{C}\text{馏分})\% - \text{产物}(\geq 370^\circ\text{C}\text{馏分})\%]\}}{\text{原料}(\geq 370^\circ\text{C}\text{馏分})\%} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{轻质燃料油选择性}/\% = \frac{[\text{轻质燃料油}\% / (\text{轻质燃料油}\% + \text{裂解气}\%)] \times 100\%}{\quad} \quad (2)$$

$$\text{C}_1\sim\text{C}_2\text{选择性}/\% = \frac{[\text{裂解气中 C}_1\sim\text{C}_2\% / (\text{轻质燃料油}\% + \text{裂解气}\%)] \times 100\%}{\quad} \quad (3)$$

$$\text{C}_3\sim\text{C}_4\text{选择性}/\% = \frac{[\text{裂解气中 C}_3\sim\text{C}_4\% / (\text{轻质燃料油}\% + \text{裂解气}\%)] \times 100\%}{\quad} \quad (4)$$

2 实验结果

2.1 催化剂的表征

2.1.1 XRF

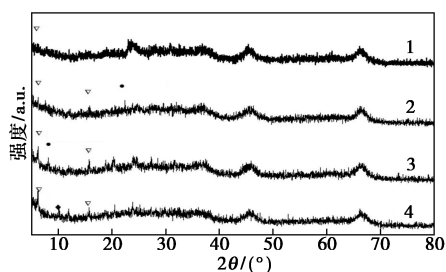
表 2 为催化剂的元素组成。由表 2 可知,虽然制备过程的 NiO、WO₃ 负载量基本相同,但表征结果均高于实际负载值,这是因为在金属化合物以溶液形式的浸渍过程中,负载溶液经历由外至内的缓慢扩散过程,催化剂内孔道结构复杂,扩散阻力增加,引起催化剂表面金属含量增加,导致 XRF 测定结果中金属负载量高于实际值^[13]。此外,4 种催化剂中的 NiO、WO₃ 分析结果略有不同,DH-Z5 催化剂中 NiO、WO₃ 含量最高,分别为 9.43%、28.15%;DH-S11 催化剂中的 NiO 含量仅为 8.05%。这主要是因为分子筛的加入引起催化剂的孔道结构、酸性性质发生改变,不仅导致浸渍液体在催化剂中的扩散阻力存在差异,而且影响 NiO、WO₃ 与催化剂表面的酸性羟基的相互作用^[14]。

表 2 催化剂的元素组成(XRF) %

编号	WO ₃	NiO	SiO ₂	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	其他
DH-S11	26.37	8.05	5.60	1.86	56.27	1.85
DH-Z22	24.55	8.52	8.89	0	56.08	1.96
DH- β	25.06	8.67	9.03	0	55.04	2.20
DH-Z5	28.15	9.43	9.01	0	53.00	0.415

2. 1. 2 XRD

图 1 为催化剂的 XRD 分析结果。由图 1 可知, DH-S11、DH-Z22、DH-β、DH-Z5 催化剂在 6. 17°、11. 87°、15. 69°、19. 23°以及 23. 80°处出现明显的 Y 型分子筛特征衍射峰, DH-β、DH-S11 催化剂中相关特征峰强度较低,这是因为金属化合物在浸渍过程中随溶液进入催化剂及分子筛孔道内部,经过焙烧后在孔道内部形成较小的晶粒^[12],引起部分催化剂孔道的堵塞和分子筛晶胞扭曲,从而降低了分子筛的结晶度;在制备的催化剂中均未发现代表 Ni-WO₄、NiO、WO₃ 晶粒的特征衍射峰,表明制备的催化剂中 Ni、W 金属氧化物晶粒尺寸较小,具有较好的分散性。

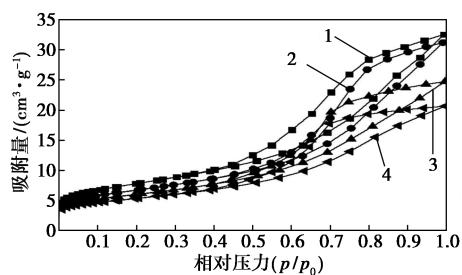


1—DH-Z5;2—DH-β;3—DH-Z22;4—DH-S11

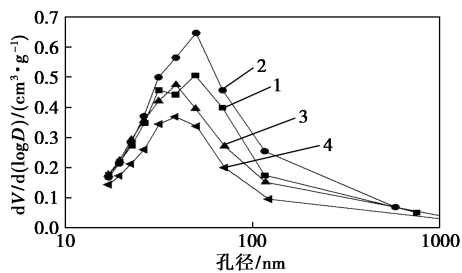
图 1 催化剂的 XRD 图

2. 1. 3 N₂-吸脱附曲线

图 2 为 4 种催化剂的 N₂ 吸附-脱附等温线和孔径分布图。由图 2 可知,4 种催化剂的等温线基本相同,不随助催化剂的加入而变化,均为 II 型吸附和 H2 型滞后回环。



(a) N₂ 吸脱附曲线



(b) 孔径分布

1—DH-S11;2—DH-Z22;3—DH-β;4—DH-Z5

图 2 催化剂的 N₂ 吸脱附曲线及孔径分布图

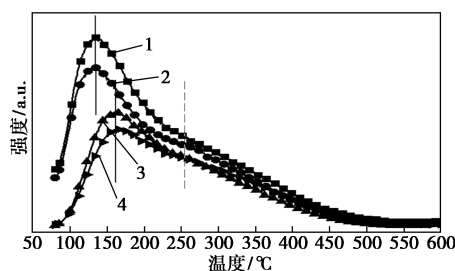
表 3 为催化剂的比表面和孔结构数据。由表 3 可知,DH-Z22 催化剂的介孔比表面积和介孔孔容最高,分别达到 182 m²/g、0. 44 cm³/g;而 DH-Z5 催化剂的介孔比表面积和介孔孔容最低,分别为 125 m²/g、0. 24 cm³/g。表明分子筛类型对催化剂的比表面积和孔结构具有明显影响。

表 3 催化剂比表面积和孔结构数据

样品名称	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)			孔容/(cm ³ ·g ⁻¹)		介孔孔径/nm
	总比表面积	微孔比表面积	介孔比表面积	总孔容	介孔孔容	
DH-S11	222	63	160	0. 41	0. 37	31. 33
DH-Z22	232	50	182	0. 48	0. 44	31. 32
DH-β	195	47	148	0. 36	0. 32	26. 13
DH-Z5	164	39	125	0. 27	0. 24	31. 62

2. 1. 4 NH₃-TPD

图 3 和表 4 为催化剂的酸分布。分子筛类型影响催化剂的总酸量和酸强度分布。4 种催化剂 350℃ 以上的强酸酸量较少,以弱酸(≤250℃)、中强酸(250~350℃)为主;催化剂均存在两个脱附峰,DH-Z22、DH-S11 催化剂的总酸量较高,脱附峰分别在 133 和 254℃,弱酸+中强酸比例分别达到 84. 3%和 85. 9%;DH-β 催化剂的总酸量相对较低,但弱酸+中强酸比例与 DH-Z22、DH-S11 催化剂接近,为 83. 4%;DH-Z5 催化剂的总酸量最低,强酸比例相对较高,为 21. 9%。



1—DH-S11;2—DH-Z22;3—DH-β;4—DH-Z5

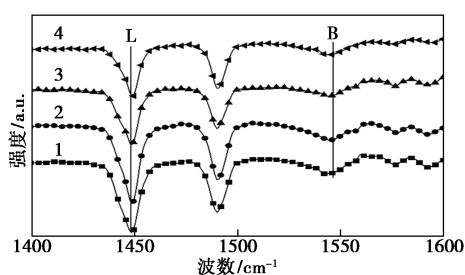
图 3 催化剂的 NH₃-TPD

表 4 催化剂中的酸强度分布 mmol/g

名称	弱酸	中强酸	强酸	总酸量
DH-S11	0. 861	0. 272	0. 211	1. 344
DH-Z22	0. 725	0. 267	0. 163	1. 155
DH-β	0. 500	0. 210	0. 139	0. 850
DH-Z5	0. 440	0. 219	0. 185	0. 844

2.1.5 吡啶-红外漫反射

图4为催化剂的吡啶-红外漫反射谱图。1450 cm^{-1} 处特征峰代表催化剂中的L酸量,1540 cm^{-1} 处特征峰代表催化剂中的B酸量,1490 cm^{-1} 处特征峰代表催化剂中的总酸量。由图4可知,DH-Z22和DH-S11催化剂在1490 cm^{-1} 处的特征峰强度高于DH- β 和DH-Z5催化剂,与 NH_3 -TPD分析结果一致;DH-S11催化剂的B酸比例较高,B酸/L酸比例为0.42,高于DH-Z22催化剂的0.40和DH- β 催化剂的0.39;DH-Z5的B酸量相对较低,B酸/L酸比例仅为0.34。

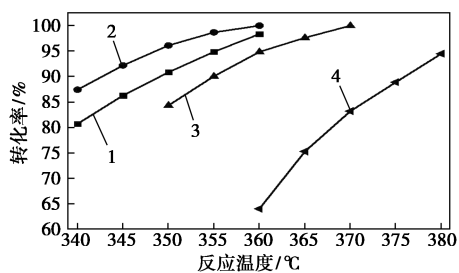


1—DH-S11;2—DH-Z22;3—DH- β ;4—DH-Z5

图4 催化剂的吡啶吸附红外漫反射光谱图

2.2 反应评价

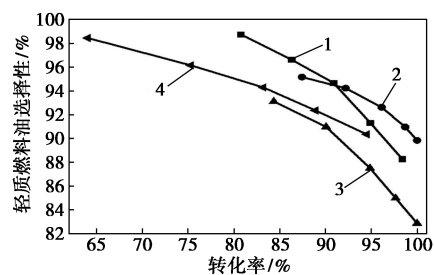
在反应压力为4.0 MPa、质量空速 1.5 h^{-1} 、氢油体积比为1000的操作条件下,对4种催化剂进行费托蜡的加氢裂化反应性能评价,结果如图5和图6所示。



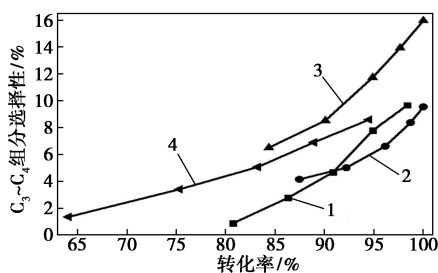
1—DH-S11;2—DH-Z22;3—DH- β ;4—DH-Z5

图5 分子筛助剂对催化剂反应性能的影响

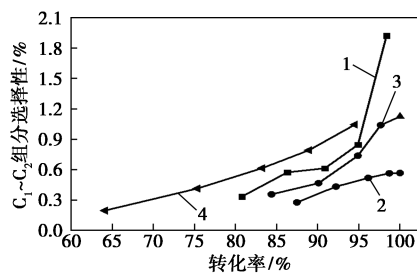
由图5可知,分子筛类型影响重质费托蜡加氢裂化反应过程的温度操作窗口。DH-S11催化剂总酸量、B酸比例高于DH-Z22催化剂,但DH-Z22催化剂的介孔孔道更为丰富且表现出更好的重质费托蜡转化效率,表明介孔孔道性质对催化剂活性的影响比酸性质更为重要;DH-Z5催化剂的总酸量与DH- β 催化剂接近,但B酸比例较低,相同条件下的转化率远低于其他3种催化剂,表明提高催化剂的B酸比例有利于促进重质费托蜡转化效率。



(a) 轻质燃料油选择性



(b) $\text{C}_3 \sim \text{C}_4$ 选择性



(c) $\text{C}_1 \sim \text{C}_2$ 选择性

1—DH-S11;2—DH-Z22;3—DH- β ;4—DH-Z5

图6 重质费托蜡转化率与轻质燃料油选择性关系

图6为分子筛类型对催化剂重质费托蜡转化率-轻质燃料油选择性的影响。由图6可知,随着原料转化率的提升,4种催化剂的轻质燃料油选择性逐渐降低,副产物 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 选择性逐步增加;重质费托蜡转化率低于91%时,分子筛类型对轻质燃料油选择性影响顺序为DH-S11>DH-Z22>DH-Z5>DH- β ;转化率高于91%时,DH-Z22催化剂的轻质燃料油选择性则高于DH-S11催化剂;DH-Z5催化剂的干气产率较高,表明添加ZSM-5分子筛会导致重质费托蜡的过度裂解,产生较多的干气,原料转化率、轻质燃料油选择性相对较低;DH- β 催化剂的干气选择性较低而 $\text{C}_3 \sim \text{C}_4$ 选择性较高,导致轻质燃料油选择性最低。因此,SAPO-11分子筛和ZSM-22分子筛可提高费托蜡加氢裂化轻质燃料油选择性,高转化率下的DH-Z22催化剂反应性能更为优异。

3 结论

(1) 分子筛助剂对催化剂的酸性质和孔道性质

具有重要的影响,提高催化剂的介孔比表面积和总酸量(尤其是 B 酸比例),均有利于提升催化剂的重质费托转化效率,而介孔孔道性质对催化剂活性的影响比酸性质更为重要。

(2)添加 ZSM-5 分子筛会降低催化剂的介孔孔道性质、总酸量、B 酸比例,导致重质费托蜡的转化率低、轻质燃料油选择性较低,干气选择性高;添加 β 分子筛则会引起 $C_3 \sim C_4$ 选择性增加,降低轻质燃料油选择性。

(3)具有一维直孔道结构的 SAPO-11 和 ZSM-22 分子筛在加氢裂化反应中表现出优异的重质蜡转化率、轻质燃料油选择性,有效抑制了轻烃的二次裂解,降低干气和液化气的选择性;ZSM-22 分子筛在重质蜡高转化率下的抑制二次裂解性能尤为突出。

参考文献

- [1] 杨超,蒋坚,鲁丹.F-T 合成蜡油加氢裂解反应过程研究进展[J].化工进展,2013,32(12):2882-2890.
- [2] Leckel D. Hydrocracking of iron-catalyzed fischer-tropsch waxes[J].Energy Fuels,2005,19(5):1795-1803.
- [3] 石永胜,刘志学.SC-I 型催化剂在煤间接液化加氢装置的首次工业应用[J].现代化工,2015,35(11):136-140.
- [4] 陈浩逸.费托合成蜡轻度加氢裂化[D].上海:华东理工大学,2010.
- [5] 吴建民,孙启文,张宗森,等.费托合成蜡 USY 分子筛基加氢裂

化催化剂的制备及其性能[J].过程工程学报,2015,15(3):524-529.

- [6] 杜艳泽,秦波,王会刚,等.多级孔分子筛在重油加氢裂化催化剂的应用进展[J].化工进展,2021,40(4):1859-1867.
- [7] 王建.多级孔 Y 和 Beta 分子筛加氢裂化催化性能研究[D].太原:太原理工大学,2017.
- [8] Jiang J, Yang C, Lu Z J, et al. Characterization and application of a Pt/ZSM-5/SSMF catalyst for hydrocracking of paraffin wax[J]. Catalysis Communications, 2015, 60(5): 1-4.
- [9] 韩京京,谭涓,刘靖,等.小晶粒 ZSM-22 的可控合成及其催化长链正构生物烷烃制航空煤油性能[J].化工进展,2022,41(4):1916-1924.
- [10] 杨娜,王红英,柳云骥,等.不同链长正构烷烃在 Pt/SAPO-11 催化剂上的临氢转化规律研究[J].燃料化学学报,2016,44(1):91-98.
- [11] 韩磊,黄传峰,刘树伟,等.富含介孔 Ni/W-USY/Al₂O₃ 催化剂的费托蜡加氢裂化性能[J].燃料化学学报,2019,47(3):329-339.
- [12] Chang X W, He L F, Liang H N, et al. Screening of optimum condition for combined modification of ultra-stable Y zeolites using multi-hydroxyl carboxylic acid and phosphate[J]. Catal Today, 2010, 158(3/4):198-204.
- [13] Yan P H, Tao Z C, Hao K. Effect of impregnation methods on nickel-tungsten catalysts and its performance on hydrocracking Fischer-Tropsch wax[J]. J Fuel Chem Technol, 2013, 41(6): 691-697.
- [14] 杨平,辛靖,李明丰.负载 Mo、W 氧化物对 Y 型分子筛结构及酸性的影响[J].石油学报(石油加工),2011,25(5):668-673. ■

(上接第 273 页)

参考文献

- [1] 王能如,李章海,王东胜,等.我国烤烟主体香味成分研究初报[J].中国烟草科学,2009,30(3):1-6.
- [2] 杨菁,沈晓洁,张怡春,等.烟梗的超临界 CO₂ 流体萃取工艺及萃取物在电子烟中的应用[J].烟草科技,2016,49(7):51-58.
- [3] 徐清泉,徐金巧,陈勇,等.超临界 CO₂ 萃取烟草致香物质的工艺优化[J].精细化工,2017,34(4):431-436,480.
- [4] 温艳艳,张静,朱雅琴,等.两类破壁灵芝孢子粉三萜的提取工艺优化及其含量测定[J].安徽农业科学,2020,48(19):182-185,188.
- [5] 李敏,黄小梅,谈文林.何首乌中萜醌类物质提取及抗氧化活性研究[J].食品研究与开发,2018,39(14):41-45.
- [6] 初洪波,刘聪,刘艳华,等.超临界萃取法提取传统香药中的挥发油的醒脑提神香薰产品制备工艺的建设和质量标准研究[J].吉林中医药,2021,41(6):793-796.
- [7] 邓巧玉,江娜,陈誉丹,等.超临界二氧化碳萃取技术在中药领域的应用进展[J].中国药业,2020,29(17):1-5.
- [8] 黄秋伟,毛立彦,龙凌云.热带睡莲精油的超临界 CO₂ 萃取优化及其成分 GC-MS 分析[J].食品研究与开发,2020,41(7):

188-195.

- [9] 刘梦洁,林丽静,姜永超.高良姜精油和纯露的体外抗氧化活性及酪氨酸酶抑制活性研究[J].食品研究与开发,2021,42(7):56-61.
- [10] 尹爱国,刘兴龙,周天,等.荔枝果核精油超临界 CO₂ 萃取工艺及其成分研究[J].江苏农业科学,2019,47(23):212-216.
- [11] 刘亚娟,刘芸,王志祥.超临界 CO₂ 萃取烟草精油的工艺研究[J].化学与生物工程,2014,31(6):59-63.
- [12] 瞿先中,王宏伟,程雷平.超临界萃取烟草精油的条件优化[J].安徽农业科学,2010,38(35):20448-20450.
- [13] 朱松,陈尚卫,张海波,等.超临界流体技术在废次烟叶中提取纯化茄尼醇的应用[J].中国烟草学报,2008,14(5):22-26.
- [14] 何康,张怀宝,杜咏梅,等.超临界 CO₂ 萃取烟花中西柏三萜二醇工艺研究[J].中国烟草科学,2017,38(2):81-87.
- [15] Yu W, Gu W B. Study on supercritical fluid extraction of solanesol from industrial tobacco waste [J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2018, 138(10): 228-237.
- [16] 全国烟草标准化技术委员会卷烟标样分技术委员会(SAC/TC144/SC10).YC/T 497—2014 卷烟中式卷烟风格感官评价方法[S].北京:中国标准出版社,2014.
- [17] Reid W W, Hellier D N. The biosynthesis of terpenes and sterols [J]. Chimia, 1961, 83: 1489-1493. ■