

# 用于 RFCC 催化剂的 Y 型分子筛的研究进展

孙志国<sup>1,2\*</sup>, 高雄厚<sup>1</sup>, 马建泰<sup>2</sup>, 张 莉<sup>1</sup>, 刘宏海<sup>1</sup>, 王宝杰<sup>1</sup>

(1. 中国石油兰州化工研究中心, 甘肃 兰州 730060;

2. 兰州大学 化学化工学院, 甘肃 兰州 730000)

**摘要:**指出了目前重油催化裂化(RFCC)催化剂研究的核心在于减少重油分子在 Y 型分子筛中的扩散限制;研究方向主要集中在制备具有介-微孔结构的 Y 型分子筛和制备小晶粒 Y 型分子筛。分别介绍了介-微孔结构 Y 型分子筛和小晶粒 Y 型分子筛的优势、存在的问题以及制备的方法。最后提出了制备用于 RFCC 催化剂的新型 Y 型分子筛的发展趋势。

**关键词:**重油;催化裂化;扩散限制;介-微孔结构 Y 型分子筛;小晶粒 Y 型分子筛

中图分类号:TQ426

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)01-0045-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.01.011

## Research progress of Y zeolite for RFCC catalyst

SUN Zhi-guo<sup>1,2\*</sup>, GAO Xiong-hou<sup>1</sup>, MA Jian-tai<sup>2</sup>, ZHANG Li<sup>1</sup>, LIU Hong-hai<sup>1</sup>, WANG Bao-jie<sup>1</sup>

(1. Lanzhou Petrochemical Research Center, Petrochemical Research Institute, PetroChina, Lanzhou 730060, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou University, Lanzhou 73000, China)

**Abstract:** Reduction of diffusional limitation of heavy oil molecules in Y zeolite is focused on in recent years. The major research directions mainly include the preparation of Y zeolite with mesoporous-microporous structure and the preparation of small grain Y zeolite. The advantages, problems and preparation methods of mesoporous-microporous Y zeolite and small grain Y zeolite are discussed, respectively. Finally, the development trends of new type Y zeolite for RFCC catalyst are also suggested.

**Key words:** heavy oil; catalytic cracking; diffusional limitation; mesoporous-microporous Y zeolite; small grain Y zeolite

流化催化裂化(FCC)是石油炼制领域最重要的二次加工技术,是炼油厂重油轻质化和获取经济效益的主要手段<sup>[1-2]</sup>。随着原料油的日益重质化和劣质化,重油流化催化裂化(RFCC)占总的催化裂化生产能力的比例越来越高。在使用现有装置的前提下,提高重油转化率,增产中间馏分油主要有2条途径:①改变操作参数,提高操作的苛刻度,调整产品切割方案,但这条途径重油转化率和中间馏分油收率的增长潜力有限;②提高裂化催化剂的催化性能,这条途径可行性高、潜力大。生产实践证明,使用性能优良的催化剂已成为炼油企业提高经济效益的关键因素<sup>[3-4]</sup>。

Y型分子筛是RFCC催化剂中最主要的活性组分。但由于Y型分子筛超笼孔口直径仅为0.74 nm,重油分子的直径通常在2.5~15 nm,使重油分子难以进入分子筛孔内进行催化裂化反应,表现出催化剂活性较低;且常规Y型分子筛的晶粒尺寸一般都在1 μm左右,孔道相对狭长,造成反应物

和产物分子的扩散限制及容易发生积碳导致催化剂失活。针对以上问题,研究人员对Y型分子筛的改进做了大量的探索,主要集中在2个方面:①制备具有介-微孔结构的Y型分子筛;②制备小晶粒,甚至纳米级Y型分子筛。核心都在于减少重油分子在Y型分子筛中的扩散限制。

## 1 制备具有介-微孔结构的 Y 型分子筛

### 1.1 介-微孔结构 Y 型分子筛的优势和问题

理想的重油催化裂化催化剂不仅要具备酸性适宜的活性位,同时还要具有适宜的孔径及孔道分布结构。催化裂化催化剂一般由基质和活性组分组成,一般认为基质材料在催化反应过程中主要起到预裂化重油分子作用,而Y型分子筛是催化裂化催化剂活性的主要提供者,其催化性能是决定催化剂重油转化能力和目的产品收率的关键因素。由于基质的酸性较弱,预裂化后的中等分子碎片仍需进一步预裂化,才能进入分子筛的孔道进行选择催化

裂化反应。然而,常规的 Y 型分子筛的外表面积在总的比表面积中所占的比例仅为 2% ~ 3%, 进一步预裂化作用十分有限, 大量的重油分子因无法进入分子筛孔道而不能进行完全裂化, 常常包裹在催化剂的表面, 形成积炭, 加速催化剂的失活<sup>[5]</sup>。在 Y 型分子筛中引入介孔结构, 可以将从基质传递过来的中等分子碎片在介孔孔道中进一步裂化, 如断裂环烷烃和芳烃上的侧链, 使更多的反应物进入分子筛的微孔孔道进行选择催化裂化反应, 从而提高重油转化率和改善目的产品的选择性; 同时, 在 Y 型分子筛中引入介孔结构, 还大大改善了反应物和产物分子的扩散, 减少了包裹在分子筛表面和堵塞在分子筛孔道的重油分子, 降低了焦炭选择性, 延长催化剂的使用寿命<sup>[6-8]</sup>。但介-微孔结构 Y 型分子筛存在稳定性差、材料制备结构重复性差和成本高等问题。

## 1.2 制备介-微孔结构 Y 型分子筛的方法

### 1.2.1 介孔材料的沸石化

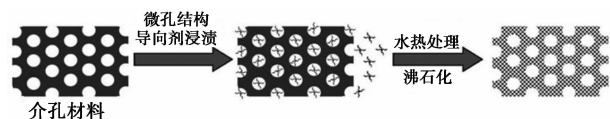


图 1 有序介孔材料的沸石化途径示意图

实现介孔材料沸石化的一种方法是先使用微孔结构导向剂浸渍介孔材料, 随后在水或蒸汽条件下适当水热处理, 通过异质成核而使介孔孔墙部分晶化, 如图 1 所示<sup>[9]</sup>。另外一种方法是在高温下, 将制备好的介孔材料浸渍沸石晶种, 使介孔材料作为沸石前驱体, 经水热晶化使介孔孔墙部分晶化<sup>[10]</sup>。采用介孔材料沸石化的方法制备介-微孔结构 Y 型分子筛, 其优点是可以得到规整有序的介孔, 且微孔和介孔直接相连, 有利于提高重油分子扩散和反应的效率。缺点是很多情况下, 沸石晶化的条件非常苛刻, 且结晶的沸石不能适应介孔的弯曲结构, 导致随

着介孔墙晶化的进行, 会引起介孔结构的扭曲或坍塌。

### 1.2.2 沸石的介孔结构化

沸石的介孔化是在已制备好的沸石中引入介孔, 具体的方法大致有 3 种, 分别是纳米晶组装、沸石溶解-重结晶和后处理脱铝脱硅。Liu 等<sup>[11]</sup>首先提出通过纳米尺寸的沸石前驱体与表面活性剂的组装来实现沸石的介孔化。100℃ 老化 20 h 后, 降低 pH 至 9 的 Y 型分子筛晶种和十六烷基三甲基溴化铵作用, 形成具有 MCM-41 介孔结构且对蒸汽稳定的硅铝酸盐 (MSU-S)。Ivanova 等<sup>[12]</sup>先使沸石部分溶解, 然后加入介孔模板剂和矿化剂, 在一定条件下重结晶, 将微孔沸石晶体转晶为含有介孔的沸石晶体。但目前工业广泛应用的沸石的介孔结构化方法为破坏性的脱铝脱硅处理, 即通过化学后处理选择性地脱出沸石结构中的结构原子来获得介孔结构, 如图 2 所示。这种方法的优点是工艺简单, 易于实施。缺点是造成环境污染, 溶解的物种容易堵塞孔道, 而且难以得到规整有序的介孔结构。



图 2 沸石后处理脱铝脱硅介孔结构化途径示意图

### 1.2.3 一步合成法

一步合成法是在 Y 型分子筛的合成体系中, 直接加入介孔模板剂, 在一定条件下晶化, 直接得到具有介-微孔结构的材料。陈平娥<sup>[13]</sup>在 Y 型分子筛的合成体系中加入炭黑作为介孔模板剂, 得到具有介-微孔结构的 Y 型分子筛, 其中介孔的孔径为 3.8 nm, 但介孔结构呈无序分布。Kloetstra 等<sup>[14]</sup>采用双模板剂法, 其凝胶相中包含了 Y 型分子筛的模板剂四甲基氯化铵和 MCM-41 的模板剂十六烷基

(上接第 44 页)

- [22] Hong M S, Farnayan W F, Dortch I J, et al. Phytoremediation of MTBE from a ground water plume[J]. Environmental Science and Technology, 2001, 35: 1231 - 1239.
- [23] 张胜寒, 贾利, 权宇珩. MTBE 环境行为研究[J]. 环境工程, 2008, 26(6): 96 - 99.
- [24] 徐怡珊. 甲基叔丁基醚的研究进展[J]. 化工环保, 2004, 24(6): 416 - 419.
- [25] 董君. 汽油抗爆剂使用现状及对汽油质量影响探讨[J]. 山东化工, 2013, 42(5): 63 - 67.

- [26] 付余英, 刘小玲, 李瑞楨, 等. 国内外汽油抗爆剂的发展现状[J]. 广东化工, 2009, 36(8): 83 - 84, 117.
- [27] GB 19147—2013. 车用柴油(V) [S]. 北京: 中国标准出版社, 2013.
- [28] 李妍, 赵毅, 段庆华, 等. 低温流动改进剂在柴油蜡晶形成阶段的晶型控制作用[J]. 计算机与应用化学, 2014, 31(4): 431 - 437.
- [29] 陈照军, 安高军, 张宏玉, 等. 丙烯酸酯类降凝剂的 Monte Carlo 模拟计算及分子结构设计[J]. 中国石油大学学报: 自然科学版, 2013, 37(6): 140 - 144. ■

三甲基氯化铵,室温下搅拌2 h后,在120℃晶化24 h,得到的材料中Y型沸石尺寸在1 μm左右,并包裹了几纳米厚的MCM-41层。一步合成法虽然可以得到同时具有介-微孔结构的材料,但介孔相分布不均,难以控制。

## 2 制备小晶粒的Y型分子筛

### 2.1 小晶粒分子筛的优势和问题

通常,将晶粒尺寸<300 nm的Y型分子筛称为小晶粒分子筛。与常规尺寸分子筛相比,小晶粒分子筛具有以下优势<sup>[15-18]</sup>:①外表面积大,孔口多,可接触的活性中心多,且表面能较高,外表面原子处于价键不饱和状态,易吸附反应物分子,因而表现出高的催化活性。特别对于反应物分子尺寸大于沸石分子筛孔径的反应,小晶粒沸石分子筛将表现出更大优越性。②具有短而规整的孔道,致使反应物分子能够快速进入,产物分子能够快速离开。沸石分子筛孔道扩散性能的改善,将会明显地影响分子筛的催化活性和选择性。③骨架组分分布均匀,具有更合理的酸中心的空间分布,可以有效地消除酸中心浓度梯度,改善催化剂的活性和选择性。④抗积碳和抗中毒能力强。因为产物能很快从小晶粒分子筛孔道扩散出去,降低了反应深度而使积炭失活变慢;由于小晶粒分子筛的高分散性,对重金属离子和含硫、含氮化合物容纳量大而使催化剂抗中毒能力增强。但是,小晶粒分子筛也存在分离困难和热稳定性相对较差的问题。

### 2.2 制备小晶粒Y型分子筛的方法

#### 2.2.1 基于有机模板剂的清液合成法

这种方法反应物混合后以澄清的液相存在,具有较宽的反应物配比,在模板剂的诱导作用下能够快速形成沸石分子筛的晶核,且晶体生长速度相对较慢,从而得到小晶粒分子筛。Holmberg等<sup>[19]</sup>以硅溶胶为硅源,异丙醇铝为铝源,向体系中加入四甲基氢氧化铵和四甲基氯化铵,搅拌下陈化3 d,在100℃下晶化得到30~120 nm的Y型分子筛。虽然这种方法对减小分子筛晶粒尺寸效果明显,但由于液固比很高且需使用有机模板剂,导致收率低、成本高,难以实现工业化生产。

#### 2.2.2 添加剂法

在制备Y型分子筛的晶化体系中加入稀土离子、有机络合剂、表面活性剂等添加剂,通过改变晶体表面性质或对Al离子络合等作用来减小晶体生

长速度,从而得到小晶粒分子筛。晁自胜等<sup>[20-21]</sup>以硅溶胶为硅源,硫酸铝为铝源,在晶化体系中分别加入轻稀土离子和铝络合剂,90℃下晶化36 h,均可得到60~80 nm的Y型分子筛。这种方法操作简单,可行性较高,但仍需注意降低成本和添加剂对晶化体系一些参数(如酸碱度等)的影响。

#### 2.2.3 微波辅助法

微波合成是指采用微波加热代替传统的电加热,最大的特点是加热速度快,加热均匀,具有快速、晶粒大小分布较窄、产率高等优点。张洋<sup>[22]</sup>以水玻璃为硅源,偏铝酸钠为铝源,然后用微波的方法对分子筛前驱体凝胶进行预处理,最后在90℃下晶化4 h,得到平均晶粒为90 nm的Y型分子筛。虽然该法有一些优点,但微波加热实现大规模工业生产还存在很多工程技术问题,目前还没有实现工业化的例子。

#### 2.2.4 限定空间法

限定空间法是在惰性多孔介质的孔中晶化分子筛,然后通过焙烧等方法除去惰性介质,从而得到小晶粒分子筛,该方法具有适应性强、易控制、粒度分布均匀、结晶度高等优点。Tang等<sup>[23]</sup>向硅铝凝胶中加入20~30 nm碳纳米管,利用其空间限定作用,制备出平均晶粒为45 nm的Y型分子筛。虽然,这种制备小晶粒分子筛的方法比较可靠,但需大量的惰性多孔介质,成本很高,难以实现工业化生产。

#### 2.2.5 动态晶化法

动态晶化法是指在水热合成体系里采用搅拌晶化釜或转动晶化釜的方法,通过动态晶化可以增加液固传质速率,缩短晶化时间从而加快了成核速率,有利于小晶粒的生成。谭娟等<sup>[24]</sup>以水玻璃为硅源,偏铝酸钠为铝源,采用动态晶化的方法制得晶粒尺寸在82~105 nm的Y型分子筛。该法需要对晶化物料进行搅拌或转动,能耗很大,不利于大规模的工业化生产。

#### 2.2.6 原位晶化法

现有的关于小晶粒Y型分子筛制备方法的报道绝大多数都是以硅铝凝胶水热合成为基础,存在分子筛分离困难和热稳定性相对较差的问题,难以满足FCC的要求。刘宏海等<sup>[25]</sup>采用在高岭土微球上原位晶化Y型分子筛的方法,在晶化体系中加入聚乙烯基吡咯烷酮或聚乙烯醇,得到含晶粒尺寸为200~400 nm的Y型分子筛的原位晶化产物。由于原位晶化分子筛与基质间通过化学键连接,这种方

法不仅能够减小分子筛晶粒尺寸,还提高了小晶粒分子筛的稳定性并解决了其分离问题,而且工艺成熟,工业化可行性高,是目前实现工业化制备小晶粒的 Y 型分子筛的较好选择。

### 3 结语

开发 RFCC 催化剂的关键在于减少重油分子在 Y 型分子筛中的扩散限制。目前,对用于 RFCC 催化剂的 Y 型分子筛的研究主要集中在 2 个方面:①制备具有介-微孔结构的 Y 型分子筛;②制备小晶粒,甚至纳米级 Y 型分子筛。虽然已有很多制备介-微孔结构 Y 型分子筛和小晶粒 Y 型分子筛的方法,但仍存在很多不足之处而难以实现工业化生产。介-微孔结构 Y 型分子筛的制备应致力于具有协同作用的介-微孔模板剂的设计,通过合成条件的控制,一次合成具有有序的介-微孔分布的 Y 型分子筛,同时降低合成成本;制备小晶粒 Y 型分子筛的突破口可能在于使用原位晶化方法,在减小分子筛的晶粒尺寸的同时,由于分子筛与基质间通过化学键连接而解决小晶粒分子筛难以分离的问题,并提高小晶粒分子筛的稳定性。

### 参考文献

[1] Sadeghbeigi R. Fluid catalytic cracking handbook: An expert guide to the practical operation, design, and optimization of FCC units [M]. Third Edition. Amsterdam: Elsevier, 2012: 1-42.

[2] 高浩华,王刚,张兆前,等. 重油分级后催化裂化反应性能的对比较研究[J]. 现代化工, 2010, 30(2): 274-279.

[3] 曹湘洪. 我国炼油技术开发的若干思考与建议[J]. 石油炼制与化工, 2002, 33(9): 1-8.

[4] 高志伟,张海涛. 国内重油催化裂化催化剂工业应用现状[J]. 现代化工, 2011, 31(8): 9-12.

[5] 焦文千. 基于催化裂化的氧化铝基质和分子筛的制备研究[D]. 上海: 华东师范大学, 2014.

[6] García-Martínez J, Johnson M, Valla J, *et al.* Mesoporous zeolite Y—high hydrothermal stability and superior FCC catalytic performance[J]. Catalysis Science & Technology, 2012, 2(5): 987-994.

[7] García-Martínez J, Li K, Krishnaiah G. A mesoporous Y zeolite as a superior FCC catalyst—from lab to refinery[J]. Chemical Communications, 2012, 48(97): 11841-11843.

[8] Qin Z, Shen B, Gao X, *et al.* Mesoporous Y zeolite with homogeneous aluminum distribution obtained by sequential desilication-dealuminum and its performance in the catalytic cracking of cumene and 1,3,5-triisopropylbenzene [J]. Journal of Catalysis, 2011, 278(2): 266-275.

[9] Kloetstra K R, Jansen J C. Mesoporous material containing frame-

work tectosilicate by pore-wall recrystallization[J]. Chemical Communications, 1997, (23): 2281-2282.

[10] Trong On D, Kaliaguine S. Zeolite-coated mesostructured cellular silica foams[J]. Journal of the American Chemical Society, 2003, 125(3): 618-619.

[11] Liu Y, Zhang W, Pinnavaia T J. Steam-stable aluminosilicate mesostructures assembled from zeolite type Y seeds[J]. Journal of the American Chemical Society, 2000, 122(36): 8791-8792.

[12] Ivanova I I, Kuznetsov A S, Yuschenko V V, *et al.* Design of composite micro/mesoporous molecular sieve catalysts [J]. Pure and Applied Chemistry, 2004, 76(9): 1647-1657.

[13] 陈平娥. 基于模板化学和自组装技术的介-微孔分子筛的合成[D]. 北京: 北京化工大学, 2008.

[14] Kloetstra K R, Zandbergen H W, Jansen J C, *et al.* Overgrowth of mesoporous MCM-41 on faujasite [J]. Microporous Materials, 1996, 6(5): 287-293.

[15] Mastropietro T F, Drioli E, Poerio T. Low temperature synthesis of nanosized NaY zeolite crystals from organic-free gel by using supported seeds[J]. RSC Advances, 2014, 4(42): 21951-21957.

[16] Chaves T F, Pastore H O, Cardoso D. A simple synthesis procedure to prepare nanosized faujasite crystals[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2012, 161: 67-75.

[17] Vuong G T, Hoang V T, Nguyen D T, *et al.* Synthesis of nanozeolites and nanozeolite-based FCC catalysts, and their catalytic activity in gas oil cracking reaction[J]. Applied Catalysis A: General, 2010, 382(2): 231-239.

[18] Larsen S C. Nanocrystalline zeolites and zeolite structures; Synthesis, characterization, and applications [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111(50): 18464-18474.

[19] Holmberg B A, Wang H, Norbeck J M, *et al.* Controlling size and yield of zeolite Y nanocrystals using tetramethylammonium bromide [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2003, 59(1): 13-28.

[20] 晁自胜,林海强,陈国周,等. 超微 NaY 分子筛的合成( I )——添加轻稀土离子的影响[J]. 高等学校化学学报, 2000, 21(9): 1353-1358.

[21] 晁自胜,林海强,陈国周,等. 超微 NaY 分子筛的合成( II )——添加铝络合剂的影响[J]. 高等学校化学学报, 2001, 22(1): 10-15.

[22] 张洋. 借助微波合成纳米 NaY 分子筛[D]. 大连: 大连理工大学, 2010.

[23] Tang K, Wang Y G, Song L J, *et al.* Carbon nanotube templated growth of nano-crystalline ZSM-5 and NaY zeolites [J]. Materials Letters, 2006, 60(17): 2158-2160.

[24] 谭涓,陈颖,刘靖,等. 动态水热晶化法合成纳米 NaY 型分子筛[J]. 硅酸盐通报, 2011, 30(1): 13-18.

[25] 刘宏海,王一萌,阎立军,等. 一种含小晶粒 NaY 分子筛的高岭土微球原位晶化物的合成方法: CN, 102019197A [P]. 2011-04-20. ■