

钒对裂化催化剂的影响及 流化催化裂化抗钒助剂的开发

郑淑琴¹ 索继栓² 张永明¹ 刘宏海¹ 段长艳¹ 王宝杰¹

(1. 兰州石化公司石油化工研究院, 兰州 730060; 2. 中国科学院兰州化学物理研究所, 兰州 730000)

摘要:研究了钒对分子筛和催化剂性能的影响,并开发出一种高活性固体的流化催化裂化抗钒助剂。随着钒含量的增加,分子筛的结晶度、比表面积、孔体积呈单调下降;而催化剂的催化活性大幅降低,选择性变差。抗钒助剂与其他类型的催化剂复配后,显示出较强的抗钒性能,能明显改善裂化产物的汽油、焦炭的选择性。

关键词:催化剂;流化催化裂化;钒中毒;高岭土;分子筛

中图分类号:TQ426.98

文献标识码:A

Effects of vanadium poisoning on cracking catalysts and development of vanadium-resistant additive for fluid catalytic cracking

ZHENG Shu-qin¹, SUO Ji-shuan², ZHANG Yong-ming¹, LIU Hong-hai¹,
DUAN Chang-yan¹, WANG Bao-jie¹

(1. Institute of Petrochemical Industry, Lanzhou Petrochemical Ltd., Lanzhou 730060, China;

2. Lanzhou Institute of Chemistry and Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

Abstract: Effects of vanadium poisoning on molecular sieves and catalysts were studied and a high-activity solid vanadium-resistant additive for fluid catalytic cracking was prepared. With the gradual increase of vanadium quantity, the crystallinity, specific area, pore volume of molecular sieves make a linear drop, the activity of catalysts decreases sharply and the selectivity of catalysts also goes down. The additive however exhibits strong vanadium-resistant performance after combined with other catalysts and can therefore remarkably improve the selectivity of cracking products such as gasoline and coke.

Key words: catalyst; fluid catalytic cracking (FCC); vanadium poisoning; kaolin; molecular sieves

在催化裂化过程中,来自原料油的重金属连续不断地沉积在催化剂上,这些金属中最常见的是钒、镍、铁、铜,其中钒化合物是一类非常复杂的金属络合物,多以钒卟啉和非钒卟啉化合物的形式存在^[1,2]。钒的存在会对催化剂的寿命、催化活性和选择性影响很大,在流化催化裂化(FCC)反应器内,钒不断地沉积在催化剂上,载钒的催化剂进入再生器后,在高温和水汽条件下,钒物种以高价态钒迁移到分子筛结构内部,使分子筛的晶体结构崩塌,降低了分子筛的结晶度、比表面积和孔隙度;催化剂基质也因熔化而烧结,造成催化剂永久失活^[3]。

笔者开发了一种高活性固体 FCC 抗钒助剂,是

以原位晶化的低结晶度晶化产物为母体,采用分步交换的技术,同时引入了抗钒活性组分的工艺制备而成的。采用高岭土原位晶化法的特殊工艺使催化剂具有优良的性能,即:微球高温焙烧后高岭土可转化成过渡态的高铝尖晶石类,高铝类尖晶石在 600℃左右开始与钒形成含钒的莫来石,且晶化后可生成同时含活性铝和活性硅的基质,提高了捕集金属钒的能力和基质活性;高温焙烧微球水热晶化时其中的部分 SiO₂ 进入液相,在微球表面形成丰富的大孔,Y 型分子筛生长在微球机械孔的表面,增加了对重质油大分子的可接近性,提高了分子筛的有效利用率,从而提高了对重质油大分子的裂化活性;晶

化产物经后处理后,引入了抗钒活性组分,可有效地保护分子筛免受重金属钒的破坏。抗钒助剂能与不同类型催化剂复配,具有较强的抗钒性能,能明显改善裂化产物的汽油、焦炭等选择性,是一种优良的 FCC 抗钒助剂。

1 实验方法

1.1 催化剂的物化性能

3 种催化剂物化性能的典型数据见表 1。

表 1 催化剂的物化性能(未污染)

催化剂	L-1	L-2	L-3
Na ₂ O 质量分数/%	0.42	0.35	0.37
Al ₂ O ₃ 质量分数/%	29.6	48.0	51.9
RE ₂ O ₃ 质量分数/%	2.2	2.5	1.2
P 质量分数/%	0.6	1.1	—
磨损率/%·h ⁻¹	2.0	1.4	1.4
堆比/g·ml ⁻¹	0.61	0.75	0.74
比表面积/m ² ·g ⁻¹	232	198	306
孔体积/ml·g ⁻¹	0.26	0.10	0.13
微反活性/%	70	75	73

注:孔体积采用四氯化碳法测定,微反活性测定条件为 800℃、100%水汽老化 4 h。

1.2 分子筛和催化剂的钒污染试验

偏钒酸铵溶液的配制:将 0.5 g 草酸溶于 50 ml 水中,加入 2.87 g 的偏钒酸铵,搅拌,加热溶解,置

(上接第 24 页)

从表 4 数据可以看出,在相同条件下经 500 h 运转后,作为上段催化剂,DS-1 的还原率明显高于 A,说明前者的还原性能优于后者;从床层各部位样品结炭量的分析结果可以认为,二者的抗炭性能处于同一水平;运转后各段样品的常压保留活性,DS-1 要比 A 高些,这与长周期运转时的活性、卸出样测得的还原率和镍晶粒大小的结果相吻合。

3 结论

(1)采用预烧载体-浸渍法研制出一种以钾碱和稀土氧化物为助剂的节能型天然气蒸汽转化催化剂。

(2)在 α -Al₂O₃ 中加入少量钾碱,能促进载体的烧结,有利于提高催化剂的强度。

凉,移至 100 ml 容量瓶中,补水至刻度。其配制浓度为 0.245 mol/L。

分子筛和催化剂的污染:将污染液分别加入到分子筛和催化剂上,使污染液均匀地浸渍,放置一定时间,移入烘箱中烘干,然后在 540℃下焙烧 2 h。

分析分子筛的结晶度、比表面积、孔体积,评定催化剂的活性和选择性。

1.3 抗钒助剂的制备

制备抗钒助剂的工艺流程见图 1。其中导向剂的成分为氢氧化钠、铝酸钠和硅酸钠。

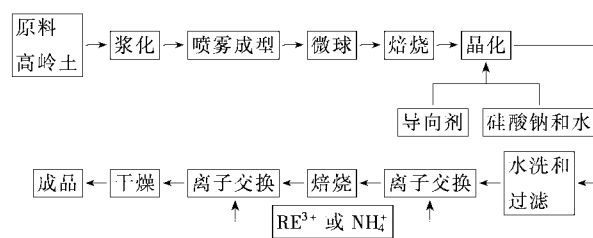


图 1 制备 FCC 抗钒助剂的工艺流程

1.4 抗钒助剂的物化性能(见表 2)

表 2 FCC 抗钒助剂的物化性能

项目	各组份质量分数/%				磨损率/%·h ⁻¹	堆比/g·ml ⁻¹	比表面积/m ² ·g ⁻¹	孔体积/ml·g ⁻¹	微反活性/%
	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	RE ₂ O ₃					
抗钒助剂	0.47	0.61	46.4	7.4	0.9	0.84	262	0.26	70

注:孔体积采用四氯化碳法测定,微反活性测定条件为 800℃、100%水汽老化 4 h。

(3)催化剂活性组分镍与稀土氧化物采用共浸或分浸的方法,对催化剂的还原性能无明显影响,但从催化剂的活性稳定性看,采用共浸的方法较好。

(4)低水碳比条件下的稳定性试验结果表明,该催化剂具有良好的可还原性、抗炭性、活性和稳定性,综合性能优于国外同类催化剂,具有良好的工业应用前景。

参考文献

- [1] 种道文,等.新型烃类蒸汽转化制氢催化剂的开发[J].齐鲁石油化工,1993,21(1):19~22
- [2] 李启源.轻油制氢催化剂的活性衰减考察[J].齐鲁石油化工,1982,10(1):9~13
- [3] 宋若钧,等.稀土添加剂对镍转化催化剂性能的影响[J].天然气化工,1991,16(3):18~21

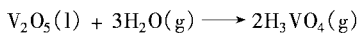
1.5 主要分析评定方法

X射线粉末衍射法测定分子筛的结晶度, Q/SH018·0172; 四氯化碳吸附法测定分子筛和催化剂的孔体积, Q/SH018·0838; 热解吸色谱法测定分子筛和催化剂的比表面积, Q/SH018·0837; 微型固定床反应器测定催化活性, Q/SH018·0848; 小型固定流化床反应器测定催化剂选择性, Q/SH018·0156。

2 结果与讨论

2.1 钒对分子筛的破坏

钒对分子筛的中毒主要表现在使分子筛的结晶度下降(见图2), 比表面积和孔体积减少(见图3、图4)。钒对分子筛破坏程度取决于钒的浓度、水热条件和分子筛的类型。水在分子筛钒中毒过程中起着重要作用, 在再生器高温水热的条件下, V_2O_5 发生以下反应^[4]:



H_3VO_4 是类似磷酸的中强酸, 会侵蚀催化剂中的分子筛, 使其骨架崩塌; V_2O_5 与稀土作用生成 $REVO_4$, 钒夺取分子筛中 $\{RE-OH-RE\}^{5+}$ 的 $RE-O$ 键, 导致分子筛的结构崩塌, 无定形相增多。

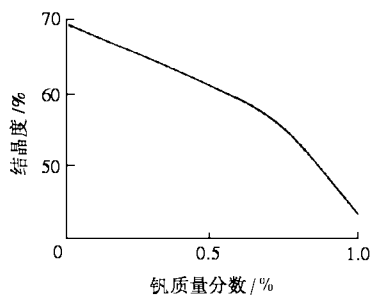


图2 钒污染后分子筛结晶度的变化

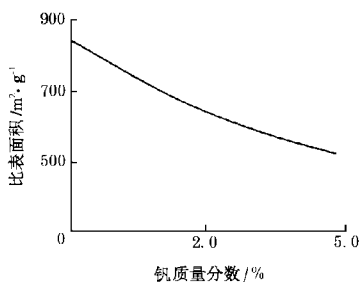


图3 钒污染后分子筛比表面积的变化

XRD表明, 分子筛经钒污染后, 其特征峰消失, 晶体结构遭到破坏, 无定形相增多; 钒污染后的分子

筛, 出现了明显区别于分子筛的4个峰, 查证该相为 $REVO_4$, 证实了 V_2O_5 与稀土作用生成 $REVO_4$, 钒夺取分子筛中 $\{RE-OH-RE\}^{5+}$ 的 $RE-O$ 键, 导致分子筛的结构崩塌。

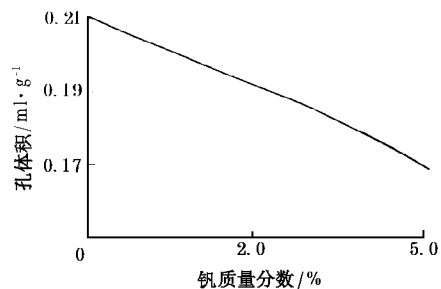


图4 钒污染后分子筛孔体积的变化

2.2 钒对催化活性和选择性的影响

将3种催化剂每克分别污染8.5 mg和11 mg的钒, 在微型固定床反应器上测定催化活性; 在小型固定流化床反应器上评定新鲜催化剂及污染剂(每克污染7.5 mg)的产品选择性, 老化条件为 $800^\circ C$ 、100%水汽老化10 h, 原料为70%新疆减压宽馏分油和30%的新疆减压渣油, 反应条件为温度 $500^\circ C$ 、剂油比3.8, 结果见图5和表3。

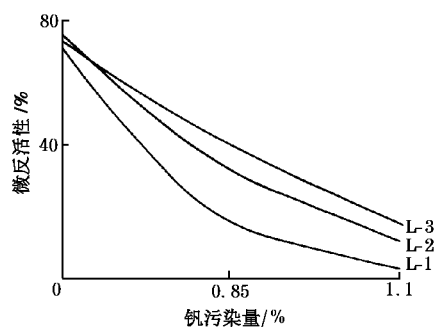


图5 钒污染后催化剂活性的变化

表3 催化剂的固定流化床评定结果

催化剂	收率/%						转化率/%	选择性	
	干气	液化气	汽油	柴油	重油	焦炭		汽油	焦炭
L-1	2.6	20.7	47.2	13.6	7.7	5.4	75.9	0.622	0.071
L-1 污染	1.3	9.5	30.8	19.5	35.5	1.5	43.1	0.715	0.035
L-2	1.9	20.6	48.9	14.0	7.8	5.0	76.4	0.640	0.065
L-2 污染	3.8	13.8	31.1	22.5	21.8	6.0	53.3	0.583	0.112
L-3	2.9	25.8	47.5	10.1	4.3	7.3	83.5	0.569	0.087
L-3 污染	2.4	17.5	39.2	22.2	10.9	5.9	65.0	0.603	0.091

图 5 显示出,随着钒含量的增加,3 种催化剂的催化活性大幅度地降低,以 L-1 催化剂降低的幅度最大,当催化剂污染 11 mg 时,催化剂几乎无活性。在 3 种催化剂中,L-3 催化剂降低的幅度最小。

表 3 的结果表明,当催化剂污染了金属钒后,总转化率、汽油收率、液化气收率大幅下降,重油收率增加,焦炭选择性变差。

2.3 抗钒助剂对催化活性和选择性的影响

2.3.1 抗钒助剂对催化活性的影响

将抗钒助剂与 3 种催化剂分别复配,在完全相同的条件下,污染 9 mg 的钒,经 800℃、100%水汽老化 4 h 后,在微型固定床反应装置上测定催化剂的活性,结果见表 4。

表 4 微反活性评价结果

催化剂名称	抗钒助剂	微反活性/%
L-1	加	24
	不加	6
L-2	加	36
	不加	24
L-3	加	40
	不加	23

注:每克催化剂污染 9 mg 钒。

表 4 的结果表明,在 3 种催化剂中加入抗钒助剂后,催化剂的催化活性能提高十几个百分点以上,显示出较强的抗钒性能。

2.3.2 抗钒助剂对催化选择性的影响

将 3 种催化剂与抗钒助剂分别复配,新鲜剂和复配剂经 800℃、100%水汽老化 10 h 后,在小型固定流化床装置上进行裂化反应,以 70% 新疆减压宽馏分油和 30% 新疆减压渣油为原料,反应温度 500℃,剂油比为 3.8,评定结果见表 5。

表 5 的结果表明,将 3 种催化剂与抗钒助剂复

配后,汽油和焦炭选择性趋好,柴油收率提高,干气收率降低,显示出抗钒助剂对催化选择性有一定的改善作用。

表 5 催化剂的固定流化床评定结果

催化剂	收率/%						转化率/%	选择性	
	干气	液化气	汽油	柴油	重油	焦炭		汽油	焦炭
L-1	2.6	20.7	47.2	13.6	7.7	5.4	75.9	0.622	0.071
L-1 复配剂	1.7	19.8	48.4	16.0	8.1	4.2	74.1	0.653	0.057
L-2	1.9	20.6	48.9	14.0	7.8	5.0	76.4	0.640	0.065
L-2 复配剂	1.7	21.1	50.0	14.4	6.9	3.9	76.8	0.651	0.049
L-3	2.9	25.8	47.5	10.1	4.3	7.3	83.5	0.569	0.087
L-3 复配剂	1.8	21.6	48.3	15.6	6.9	4.1	75.7	0.636	0.053

3 结论

(1)随着钒含量的增加,分子筛的结晶度、比表面积和孔体积呈单调下降;催化剂的催化活性大幅度降低,催化选择性变差。

(2)抗钒助剂的制备具有工艺合理、稳定的特点;助剂本身具有活性,对主催化剂的活性无弱化作用。

(3)抗钒助剂能与不同类型的催化剂进行复配;具有较强的抗钒性能,同时可改善催化选择性。

参考文献

- [1] Yen T F. Chemical aspects of metals in native petroleum[A]. In: Yen T F. The Role of Trace Metals in Petroleum[M]. Michigan: Ann Arbor Science Publishers, 1982. 14
- [2] Occelli M C. Fluid Catalytic cracking: Role in modern refining[J]. ACS Symp. Ser, 1989, 375: 162
- [3] Kugler E L, et al. Nickel and vanadium one equilibrium cracking catalysts by imaging secondary ion mass spectrometry[J]. J Catal, 1988, 109: 31 ~ 37
- [4] Wormsbecker R F, Peters A W, Masell J M. Vanadium poisoning of cracking catalysis: Mechanism of poisoning and design of vanadium tolerant catalyst system[J]. J Catal, 1986, 100: 130

安徽蚌埠八一化工集团厂房扩建加固

——梁粘贴碳纤维加固新方法

安徽蚌埠八一化工集团邻苯二甲胺原有厂房由于新增设备,需对原厂房 6m 及 11m 平台承载梁进行加固补强。针对厂房的具体情况,集团技术开发处委托机械部第一设计研究院设计,采用目前新型的建筑结构加固方法:粘贴碳纤维的结构补强方法。国内建筑加固领域技术、研发及施工实力较强的北京中煤矿山工程公司金草田建筑锚固分公司承接了此项专业加固工程。工程采用通过建设部专家鉴定,建设部重点推荐使用 JCT 型粘碳纤维系列结构胶(包括:混凝土结构表面找平、粘贴底胶、碳纤维布浸润胶),系列胶的各项性能指标均通过国家级监测单位的检验,符合粘碳纤维的有关行业标准。另外碳纤维布采用 EPO(德国)型碳布,其各项力学指标满足设计要求。经过现场加固粘接拉拔试验,表明此项结构加固方法有效、实用、可行,避免了传统加固的增大结构截面、焊接施工等在化工厂房内不便、不安全的因素,是一项值得推广的结构加固方法。(范世平)