

掺海泡石原位晶化催化裂化催化剂的研究

雷芳芳, 陈辉, 陆善祥, 冯水利, 苏琼, 张玲

(华东理工大学联合化学反应工程研究所, 上海 200237)

摘要: 用海泡石和高岭土混合物为原料, 以原位晶化技术制备催化裂化(FCC)催化剂, 考察了海泡石对结晶度、硅铝比和抗钒性能的影响。结果表明掺海泡石的原位晶化产物与未加海泡石相比, 结晶度较低, 硅铝比较高, 海泡石含量在5%~30%范围时, 结晶度和硅铝比变化不大。该催化剂水热活性(100%水蒸汽, 800℃, 17h)较未加海泡石低, 但钒污染(质量分数 5×10^{-3})后活性保留率却高出25%, 抗钒能力较高。

关键词: 海泡石; 原位晶化; FCC催化剂; 抗钒

中图分类号: TE624.91

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2010)03-0049-02

A study of in-situ crystallization synthesis of FCC catalysts with sepiolite

LEI Fang-fang, CHEN Hui, LU Shan-xiang, FENG Shui-li, SU Qiong, ZHANG Ling

(UNILAB Research Center of Chemical Reaction Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: With kaolin mixed sepiolite as raw materials and by in-situ crystallization a catalyst is prepared for FCC catalyst. The effects of sepiolite on the crystallinity, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ and anti-vanadium performance are investigated. The results show that the in-situ crystallized product with sepiolite has lower crystallinity and higher Si/Al ratio than those with the none-sepiolite, and the crystallinity and $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio change a little with the sepiolite content between 5% - 30%. Under the condition as 100% of water vapor, 800℃ and 17 hours, the activity of the FCC catalyst with sepiolite is lower than that without sepiolite, but the activity retention rate can be 25% higher after polluted with 5 000 ppm of vanadium compared with that without sepiolite, which shows that the catalyst with sepiolite has high anti-vanadium performance.

Key words: sepiolite; in-situ crystallization; FCC catalyst; anti-vanadium

海泡石是一种富含镁硅酸盐黏土矿物, 作为FCC催化剂基质组分, 对钒等重金属具有很好的钝化作用^[1-6]。目前海泡石主要作为基质组分采用半合成方法制备成具有抗钒性能的FCC催化剂或单独作为FCC抗钒助剂。笔者将海泡石用于原位晶化制备含Y型分子筛的FCC催化剂, 考察海泡石含量对分子筛结晶度, 硅铝比的影响和抗重金属性能。

1 实验方法

1.1 海泡石原位晶化工艺

天然海泡石和苏州高岭土按一定比例混合打浆, 先喷雾成球, 分别在800~850℃焙烧成偏土, 900~1 000℃焙烧成高土, 再按一定的比例在水热条件下进行晶化, 制备成含NaY分子筛的复合催化材料, 然后经过滤、洗涤、铵交换和稀土交换改性、焙烧制成掺海泡石的催化剂。典型的工艺流程: 原料海泡石和高岭土→喷雾干燥成球→焙烧→晶化→改性→成品。海泡石活性硅含量测试方法参照文献[7]。使用X射线衍射仪(XRD)测试结晶度和硅

铝比。

1.2 催化剂污染和微反活性测试

按催化剂中钒质量分数 5×10^{-3} 的比例将偏钒酸铵溶液与催化剂混合, 吸附至饱和, 于室温下静置16 h, 120℃干燥4 h, 540℃焙烧4 h。采用齐鲁石化公司研究院生产的裂化催化剂微活性测定仪, 以轻柴油为原料油, 裂化产物通过冰水冷凝, 收集液体馏分, 进行馏分的气相色谱分析计算微活和微反活性保留率(微反活性保留率 = 污染后的微反活性/污染前的微反活性 $\times 100\%$)。

2 结果与讨论

2.1 海泡石活性硅分析

原位晶化过程中, 海泡石同时是合成分子筛的载体和硅源, 其活性硅含量将直接影响到原料配比计算及后续合成。选用海泡石其组成为: SiO_2 54.36% (质量分数, 下同), MgO 16.68%, CaO 1.53%, 其他成分为27.43%。在不同的温度条件下焙烧4 h, 进行活性硅含量分析, 其结果见表1。

收稿日期: 2009-11-16

作者简介: 雷芳芳(1983-), 女, 硕士; 陆善祥(1956-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事石油炼制催化剂的工作; 陈辉(1974-), 女, 硕士, 讲师, 主要从事石油化工、炼油催化剂方面的研究, 通讯联系人, 021-64251001, chhmail@ecust.edu.cn。

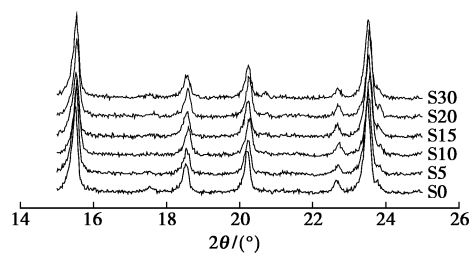
可知海泡石活性二氧化硅的量跟焙烧温度有关,随着温度的升高,溶出的二氧化硅逐渐增多。海泡石属于黏土矿物,结构中存在3种形式的水:结构水(OH)、结晶水(OH₂)和沸石水。随着焙烧温度的升高,发生矿物脱水→结构调整→相变的过程。海泡石在800℃以上,脱失羟基水,结构发生分解,逐渐形成新矿物斜顽辉石和方解石^[8]。

表1 海泡石的活性SiO₂含量

温度/℃	550	600	700	800	900	950
质量分数/%	23	22.8	24.5	26.7	29.9	32.8

2.2 海泡石含量对原位晶化的影响

图1是不同海泡石含量原位晶化产物的XRD图,表2是由XRD图计算的晶化产物的结晶度和硅铝比。从表2可以看出,掺加海泡石的原位晶化产物较不含海泡石的原位晶化产物结晶度低、硅铝比高,可能是海泡石含较高的活性硅且基本不含活性铝,致使晶化体系硅铝比增大,造成结晶度下降,硅铝比增加。但掺5%~30%(质量分数)海泡石对原位晶化生成NaY分子筛的结晶度和硅铝比影响很小,随着海泡石含量的增加,其晶化产物的结晶度在49.5~51.5,硅铝比为5.1~5.2。但是当海泡石质量分数达50%时,已不能原位晶化生成NaY,原因可能是该组成已不符合晶化体系的要求。



标号代表海泡石质量分数(%)

图1 XRD分析不同海泡石含量的晶化产物

表2 海泡石用量对原位晶化过程的影响

海泡石质量分数/%	0	5	10	15	20	30	50
结晶度	57.82	51.50	49.60	50.84	51.00	49.50	—
硅铝质量比	5.044	5.107	5.120	5.161	5.161	5.200	—

2.3 抗重金属性能评价

选用海泡石质量分数为0和5%的晶化产物进行过滤、洗涤、改性、焙烧即得催化剂A、B。然后进行钒污染实验,污染前后的催化剂经过100%水蒸气、800℃、17h,老化后进行微反活性测试,实验结果见表3。结果表明,掺海泡石的原位晶化催化剂

F3,微反活性约为63%,污染后活性保留率在60%以上,而用未加海泡石原位晶化的催化剂A,微反活性约为65%,污染后活性保留率仅35%左右。B微反活性低主要因为:一是含有镁,对分子筛酸性中心有一定的中和作用;二是分子筛含量低。B微反活性保留率较高,表现出很好的抗重金属性能。可能是海泡石中的晶格Mg²⁺与V₂O₅形成惰性的Mg₃(VO₄)^[9]。

表3 催化剂的抗钒性能

催化剂	污染前微反活性/%	微反活性保留率/%
催化剂A	1组	63.0
	2组	62.5
催化剂B	1组	64.5
	2组	65.0

3 结语

海泡石焙烧后生成大量的活性硅,可参与NaY分子筛的合成。掺海泡石的原位晶化产物与未加海泡石相比,结晶度较低,硅铝比较高,海泡石质量分数在5%~30%时,结晶度和硅铝比变化不大。含海泡石原位晶化FCC催化剂,钒污染后活性保留率提高了25%,具有很好的抗钒性能。

参考文献

- [1] 刘立新,李晓.海泡石作为催化裂化钝钒剂的研究[J].非金属矿,2002,25(3):23-25.
- [2] 郑淑琴,黄小红,钱东,等.海泡石及其在FCC催化剂中的应用[J].工业催化,2008,16(4):35-39.
- [3] 蒋文斌,刘德义,屠士英.海泡石的酸性和性能研究:Ⅲ.作为FCC催化剂组分催化作用的初步探讨[J].石油学报:石油加工,1994,10(3):60-65.
- [4] Occelli M L. Metal-scavenging composition and its use in catalytic cracking; WO,9102044[P]. 1991-02-21.
- [5] Occelli M L. Characterization of dual-function cracking catalyst mixtures; Effects of sepiolite addition on metal passivation[R]. ACS Symposium Series, 1988, 375: 195-214.
- [6] Occelli M L. The cracking of nickel and vanadium contaminated oils with catalysts containing metal scavengers[J]. Petroleum Chemistry, 1987, 32(3/4): 658-662.
- [7] 董贺新,郭士岭.原位晶化合成分子筛中高岭土的活性硅含量分析[J].河南化工,2008,25(9):45-47.
- [8] 宋功宝,张建洪,彭同江,等.海泡石相变的粉晶X射线衍射研究[J].现代地质,1998,2(12):204-209.
- [9] Occelli M L. Cracking metal-contaminated oils with catalysts containing metal scavengers; Effects of sepiolite addition on vanadium passivation[R]. ACS Symposium Series, 1988, 375: 162-181. ■