

## 科研与开发

# 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

郑淑琴<sup>1,2</sup>, 王志峰<sup>2</sup>, 孙书红<sup>2,3</sup>, 高雄厚<sup>2</sup>, 徐贤伦<sup>1</sup>

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所 羰基合成与选择氧化国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000; 2. 中国石油兰州石化公司石油化工研究院, 甘肃 兰州 730060; 3. 兰州大学, 甘肃 兰州 730000)

**摘要:** 采用磷元素改性高岭土型流化床催化裂化(FCC)催化剂, 热重-程序升温脱附(TG-TPD)和红外(IR)酸性测试结果表明, 磷改性的催化剂, 能够降低催化剂总酸量, 弱酸量和强酸量, 可增加中强酸的酸量, 可以降低催化剂的 B 酸强度和 L 酸中心数。在微反活性和小型固定流化床装置上评价了磷改性催化剂的反应性能, 经过磷改性的催化剂, 可提高催化活性, 增强重油转化能力, 改善焦炭和汽油选择性。

**关键词:** 催化裂化; 催化剂; 高岭土; 磷改性; 性能

中图分类号: TQ426.6; TE624.4

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2005)10-0033-04

## Effect of surface acidity in phosphorus-modified kaolin catalyst and catalytic performance of it

ZHENG Shu-qin<sup>1,2</sup>, WANG Zhi-feng<sup>2</sup>, SUN Shu-hong<sup>2,3</sup>, GAO Xiong-hou<sup>2</sup>, XU Xian-lun<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, the Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China; 2. Petrochemical Institute, Lanzhou Petroleum and Chemical Corporation, Lanzhou 730060, China; 3. Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

**Abstract:** A catalyst made from kaolin was modified with phosphorus and then tested. TG-TPD and IR analyses showed that the weak acidity, strong acidity, and total acidity of the catalyst modified decreased, and the intermediate strong acidity increased. It was found that with optimal phosphorus content, the number of Bronsted acidity and Lewis acid sites on catalyst decreased. The modified catalyst and contrast catalyst were evaluated in micro-activity test reactor and small-scale fixed fluidized bed reactor, and the results showed that the modified one presented significant improvement in activity, conversion rate, light oil and gasoline as well as very deep bottom conversions, the gasoline and coke selectivity was good, too.

**Key words:** FCC; catalyst; kaolin; phosphorus-modification; performance

根据制备方法的不同, 流化催化裂化(FCC)催化剂可分为粘结剂型和原位晶化型<sup>[1-2]</sup>两大类, 粘结剂型催化剂是将分子筛和基质用粘结剂粘结后喷雾成型而制成的微球催化剂, 而高岭土型 FCC 催化剂是以原位晶化为核心技术, 即以高岭土为原料同时制备活性组分和基质的原位晶化 NaY 沸石技术<sup>[3-4]</sup>, 此类催化剂的活性组分和基质几乎都是由高岭土经特殊工艺转化而成。这种工艺使得高岭土型催化剂在水热稳定性、渣油裂化和抗重金属等方面具有突出的优点, 受到广泛重视, 是一类很有前途的 FCC 催化剂。

近年来, 研究者开发了磷改性的方法以改善

FCC 催化剂的反应性能。研究人员十分关注沸石改性中磷和沸石的相互作用、磷对沸石孔道、酸性以及反应性能等问题, 对裂化催化剂的活性组分和基质的磷改性做了较多的研究工作<sup>[5-6]</sup>, 但对高岭土型催化剂的磷改性报道的较少。笔者研究了磷元素改性高岭土型催化剂, 考察了磷改性对该类催化剂的表面酸性、活性及裂化选择性的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 原料及试剂

氯化稀土溶液, RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 质量浓度 154 g/L; 固体磷酸铵, 纯度大于 98%; 硫酸铵溶液, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 质

收稿日期: 2005-07-15

作者简介: 郑淑琴(1970-), 女, 博士生, 高级工程师, 主要从事多相催化方面的研究, zhengshuqin37@yahoo.com.cn; 徐贤伦(1943-), 男, 研究员, 博士生导师, 主要从事多相催化研究, 0931-4968217。

量浓度 158 g/L; 氢氧化钠溶液, NaOH 质量分数 24%; 水玻璃, SiO<sub>2</sub> 质量浓度 250 g/L, Na<sub>2</sub>O 质量浓度 88 g/L; 偏铝酸钠溶液, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 质量浓度 42 g/L, Na<sub>2</sub>O 质量浓度 280 g/L; 高岭土含(质量分数): SiO<sub>2</sub> 46.69%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 37.80%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.35%, Na<sub>2</sub>O 0.05%, K<sub>2</sub>O 0.17%。

### 1.2 高岭土型 FCC 催化剂的制备工艺流程

先将原高岭土加入分散剂均匀打浆, 利用预成型技术制成粒度符合 FCC 催化剂粒度要求(20 ~ 110 μm)的微粒, 焙烧微粒后在碱性体系中进行原位水热晶化, 使得微粒内外表面上均匀生长出 NaY 型沸石的复合材料, 过滤、水洗后进行离子改性处理, 制备出高岭土型 FCC 催化剂。

### 1.3 高岭土型催化剂的磷改性

将原位晶化合成出的 NaY 型分子筛复合材料进行铵离子交换降钠, 然后进行稀土离子交换, 焙烧后进行磷改性, 调节体系 pH 值至 3.5 ~ 4.5, 90℃ 反应 1 h, 水洗过滤, 得到磷改性的高岭土型催化剂。

### 1.4 测试与表征

#### 1.4.1 NaY 沸石结晶度、硅铝比和晶胞常数的测定

采用 D/max-3c 型 X 射线衍射仪(日本理学)进行测试, 测试条件: CuK<sub>α</sub> 辐射, 管流 15 mA, 管压 35 mV, 扫描速度 0.2°/min, 在 2θ = 4° ~ 70° 范围内记录 X 射线衍射(XRD)图谱。

#### 1.4.2 酸性测定

在 PCT-2 差热热重仪(北京光学仪器厂)上采用氨脱附热重法测定样品表面的酸强度和酸量, 测试条件为: 样品质量为 0 ~ 50 mg, 灵敏度 5 mV, 升温速度 10℃/min。样品预先经 650℃ 焙烧 2 h, 在室温真空条件下吸附氨水, 达到吸附平衡, 在热重仪上测 TPD 曲线, 根据不同温区解析的氨量, 得到固体表面的酸量和酸强度分布。由氨解析失重曲线对温度求微分作 (dG/dT) - T 图, 计算出催化剂的弱酸量、中强酸量和强酸量所对应的氨解析温区分别为 120 ~ 270、270 ~ 520、520 ~ 650℃。

#### 1.4.3 红外(IR)表征

用 Nicolet 510P 型红外光谱仪测试。测试条件: 样品与参比样 KBr 混合压片后, 在 350℃、4 h 下抽真空至 10<sup>-3</sup> Pa 后, 降温至 200℃, 吸附吡啶, 饱和 5 min, 并在 10<sup>-2</sup> Pa 下抽去物理吸附的吡啶, 然后测试 1 300 ~ 2 000 cm<sup>-1</sup> 范围的 IR 图谱。

#### 1.4.4 微反活性 MAT 的测试

在北京华阳公司出品的微反评定装置上测定, 原料油采用大港轻柴油, 评定条件为: 催化剂经

800℃、100% 水蒸气老化 4 h, 在 460℃ 下反应 70 s 后测定。

#### 1.4.5 产品选择性测定

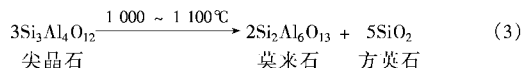
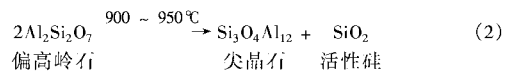
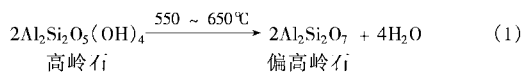
在小型固定流化床装置上进行裂化反应评定, 催化剂经 800℃、100% 水蒸气老化 10 h 后, 以 70% 新疆减压宽馏分油和 30% 的新疆减压渣油为原料, 催化剂装量 180 g, 反应温度 500℃, 剂油比为 3.8, 空速 15 h<sup>-1</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 磷改性高岭土型催化剂的性质

#### 2.1.1 原位晶化复合材料的性质

在以高岭土为原料原位晶化合成沸石的过程中, 要以它作为惟一的 Si 源和 Al 源显然不能合成出高硅八面沸石, 研究者利用高岭土在加热过程中具有相变的特性来实现高岭土原位晶化技术。高岭土在加热过程中, 一般经历以下 3 个阶段: 高岭土微粒焙烧后, SiO<sub>2</sub> 高度活化, 提高了反应体系的有效 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 再将焙烧微粒通过液相补充晶化组分, 使晶化体系中的化学反应活性组分达到合成 NaY 的配比要求, 在碱性溶液和一定温度下合成出含有 Y 型沸石的复合材料, 复合材料中除了 Y 型沸石外就是与其以化学键相结合的基质部分, 基质是含有很高 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量、大孔、耐磨的碱抽提高岭土。



将反应溶液按一定投料比例和投料顺序与焙烧土球混合搅拌, 采用原位晶化技术合成出 NaY 沸石的复合材料, 其性质为: 结晶度 29%, 硅铝摩尔比 4.78, 磨损指数 0.7%, 比表面积 356 m<sup>2</sup>/g, 孔体积 0.20 mL/g。

#### 2.1.2 磷改性高岭土型催化剂的物化性质

NaY 沸石复合材料经过铵和稀土离子改性, 部分铵离子和稀土离子与 Y 型沸石超笼中的钠离子发生交换作用, 进而在水热处理过程中迁移进入方钠石笼中, 再通过焙烧处理, 使得稀土离子脱水进入 β 笼中, 定位于 β 笼中的稀土离子能与沸石骨架的氧原子相互作用, 形成六配位结构的配合物, 提高了沸石骨架的稳定性, 抑制了沸石在高温作用时的骨架脱铝, 保护了沸石表面的结构羟基。再通过磷改性处理, 使其一部分进入沸石的骨架上, 一部分与

稀土发生相互作用形成超细的 RE—P—O 复合氧化物,覆盖在沸石的外表面上,并占领部分酸性活性中心,同时部分磷还会与沸石表面的铝羟基作用形成酸性较弱的 P—OH,这样 Y 型沸石的孔道内部经过充分的处理,酸性密度和强度得到优化,更多的原料烃分子吸引到孔道内部进行反应。表 1 列出磷改性高岭土型催化剂的理化性质,可以看到原位晶化复合材料的孔体积为 0.20 mL/g,而经过磷改性后,孔体积增大到 0.28 mL/g。复合材料在酸性环境中经过改性处理,有效地清除了孔内的堵塞物,导致孔体积增大。还可看到与晶化合成的复合材料相比,比表面积变化不大,表明改性和水热处理的条件较为缓和,对沸石的破坏程度很小。

表 1 磷改性高岭土型催化剂的理化性质

性质	数值
$w(\text{Al}_2\text{O}_3)/\%$	41.73
$w(\text{Fe}_2\text{O}_3)/\%$	0.87
$w(\text{Na}_2\text{O})/\%$	0.44
$w(\text{P})/\%$	0.70
晶胞常数 $a/10^{-10}\text{m}$	24.55
磨损指数/ $\%$	1.1
孔体积/ $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$	0.28
比表面积/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	342
堆积密度/ $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	0.63

## 2.2 磷改性高岭土型催化剂的表面酸性

### 2.2.1 TG-TPD 酸性测定

采用碱性气体氨脱附热重法测量催化剂的表面酸性,当碱性气体分子与固体酸性催化剂接触时,除了发生气固相物理吸附外,碱性分子还在催化剂酸性部位上产生化学吸附,这种化学吸附作用先从催化剂的强酸部位开始,逐步向弱酸部位扩展,脱附过程与此相反。由于氨分子既可以与催化剂表面 B 酸反应生成  $\text{NH}_4^+$ ,又可以与 L 酸部位作用形成配合物,因此氨脱附法测得的酸量是包括 B 酸中心数目和 L 酸中心数目的总和。表 2 列出了磷改性和无磷改性催化剂表面酸性的结果。

表 2 磷改性高岭土型催化剂的表面酸性

酸强度/ $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$	磷改性催化剂	对比催化剂
弱酸	2.19	2.46
中强酸	0.74	0.70
强酸	0.23	0.26
总酸度	3.16	3.42

表 2 结果显示,磷对催化剂的改性可以有效

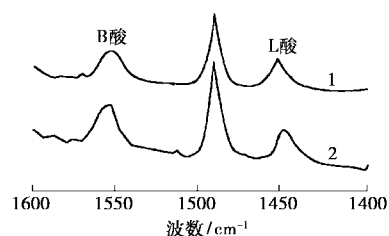
地调变催化剂的酸量和酸强度,磷的引入降低催化剂的总酸量、弱酸量和强酸量,可增加中强酸的酸量。

高岭土型催化剂的 Y 型沸石和基质几乎都是由高岭土经特殊工艺转化而成,由于催化剂强酸主要来自其中 Y 型沸石的 B 酸中心,而弱酸中心主要来自晶化反应的碱抽高岭土中的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的 L 酸中心和分子筛的弱酸中心。

当用含磷溶液处理样品时,磷酸盐水解生成磷酸,磷酸与 B 酸中心的反应时, $\text{OH}^-$  被  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  取代,即磷羟基取代了硅铝羟基,由于两者的电负性相近( $\text{OH}^-$  为 4.30,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  为 4.38),桥羟基变成了端羟基,因而磷的引入引起强酸中心数下降,酸强度降低了<sup>[7]</sup>。而与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的 L 酸中心发生的反应时,在磷含量较低时,表面羟基较多,易和磷酸形成多键及二键结构,由于多重键的形成,将会减少可利用的表面羟基及暴露的铝原子数目,使得  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的酸量及酸强度下降<sup>[8]</sup>,综合磷对高岭土型催化剂中的沸石和基质两方面的作用,催化剂的总酸量、弱酸量和强酸量降低,中强酸的酸量增加。

### 2.2.2 IR 酸性测定

TG-TPD 法测定的是固体表面酸的含量和酸强度,很难区分酸的类别。用红外光谱法测定表面酸的类别,以吡啶作为碱性探针分子,测定沸石表面和超笼中以及基质表面的酸位,谱图中  $1550\text{ cm}^{-1}$  附近的吸收带是吡啶与 B 酸中心作用形成的  $\text{PyH}^+$  的特征吸收带, $1450\text{ cm}^{-1}$  附近的吸收带是吡啶与 L 酸中心作用形成的  $\text{Py}:\text{Al}$  的特征吸收带。M. Alfonse 为<sup>[9]</sup>, $200^\circ\text{C}$  下脱附后测得的吡啶吸附量作为总酸量。图 1 是磷改性和无磷改性催化剂在  $200^\circ\text{C}$  下脱附后 IR 谱图。



1—磷改性催化剂;2—比照催化剂

图 1 催化剂在  $200^\circ\text{C}$  下脱附吡啶后的 IR 谱图

在谱图中可以看到,2 种催化剂的 B 酸含量均高于 L 酸含量,经过磷改性的高岭土型催化剂 B 酸和 L 酸均下降,也就是说经过磷改性的催化剂总酸量降低,这一结果与 TG-TPD 的测试结果一致。

### 2.3 磷改性对高岭土型催化剂活性的影响

文献报道,用磷改性催化剂时,磷含量过高时,部分磷就以  $P_2O_5$  的形态存在,堵塞催化剂的孔道,覆盖部分酸中心,同时还对基质  $Al_2O_3$  的孔道有侵蚀作用,使比表面和催化活性下降。通过大量实验,确定了该类催化剂最佳的磷加入量和加入方式。在相同制备工艺条件下,制得磷改性和无磷改性催化剂,在微反活性装置上测定了含磷与不含磷催化剂的活性,结果分别为 74% 与 71%,这主要是经过一定浓度的磷酸盐改性催化剂,沸石上的 B 酸中心与磷酸分子反应,生成较弱的 B 酸中心,同时 B 酸位的强度下降,有利于催化裂化反应的进行,促进焦炭前身物的脱附和扩散,减轻聚结生焦,从而提高了催化剂活性。

### 2.4 磷改性对高岭土型催化剂产品选择性的影响

在小型固定流化床上考察含磷与不含磷催化剂对产品选择性的影响,结果列于表 3。

表 3 小型固定流化床的评价结果

项目	磷改性催化剂	对比催化剂
干气选择性/%	2.1	2.2
液化石油气(LPG)选择性/%	20.9	20.6
C <sub>5</sub> + 汽油选择性/%	49.4	47.2
轻循环油(LCO)选择性/%	14.5	14.7
重循环油(HCO)选择性/%	7.7	9.4
焦炭选择性/%	3.5	4.2
转化率/%	75.8	74.3
轻质油收率/%	63.9	61.9
干气转化率/%	3	3
汽油转化率/%	65	64
焦炭转化率/%	5	6

注:选择性指质量分数。

从表 3 看出,与对比剂相比,磷改性高岭土型催化剂的重油产率显著降低,汽油增加 2.2 个百分点,柴油相当,焦炭降低 0.7 个百分点,这表明磷的改性可以增强高岭土型催化剂的重油转化能力,提高焦炭和汽油选择性。

## 3 结语

磷改性高岭土型催化剂可以有效地调变催化剂的酸量和酸强度,磷的引入降低总酸量、弱酸量和强酸量,增加中强酸的酸量,可以降低该类催化剂的 B 酸强度和 L 酸中心数;增加催化剂的活性;在产品的选择性方面,磷的引入可以增强重油转化能力,提高焦炭和汽油的选择性。

## 参考文献

- [1] Venuto P B, Habib E T Jr. Fluid catalytic cracking with zeolites[M]. Chapter VII. New York: Marcel Dekker, Inc., 1979.
- [2] 张永明,等.[J]. 分子催化, 1995, 9(6): 424.
- [3] Engelhard Corporation. Fluid catalytic cracking catalyst comprising microspheres containing more than about 40 percent by weight Y-faujasite and methods for making[P]. US 4493902, 1985 - 01 - 15.
- [4] Engelhard Corporation. Novel zeolite fluid cracking catalysts and preparation thereof from mixtures of calcined clay[P]. US 4965233, 1990 - 10 - 23.
- [5] Phillips Petroleum Company. Cracking catalyst and process[P]. US 4765884, 1988 - 08 - 23.
- [6] 吴治国,李文儒,韩崇家,等.[J]. 华东理工大学学报, 1998, 24(6): 735.
- [7] Lercher J A, Rumpelmayr G. [J]. Appl Catal, 1986, 25: 215.
- [8] Stanislaus A, et al. [J]. Appl Catal, 1988, 39: 239.
- [9] Alfonse M. Advanced FCC catalyst matrix technology for reduced coke and slurry yields[A]. USA, NPRA Annual Meeting[C]. San Antonio, Texas: Convention Center, 1994. 1 - 7. ■

## CIA 2005 展将于 2005 年 11 月底在新加坡举行 ——区域展会将吸引 800 多家业内厂商

CIA 2005 是针对化工、加工工程及相关产业而召开的亚洲盛会,将于 2005 年 11 月 29 日至 12 月 2 日在新加坡国际会展中心隆重举行。CIA 代表 ChemAsia(设备、加工工程与技术展览会)、InstrumentAsia(仪表、控制、测量和测试展览会)及 AnaLabAsia(实验室、分析科技与设备展览会)。

ChemAsia 2005 将展示化学加工科技、环境与污染管理解决方案、过滤与分离系统、加工厂设备及服务、安全系统、泵、阀门、工厂工程与自动化系统。

InstrumentAsia 2005 主要涉及测量与测试解决方案及产品,包括致动器与驱动器、总线系统、现场设备及工厂资产管理、质量保证与测试系统、企业资源规划(ERP)及供应链管理等方面的软件。

AnaLabAsia 2005 上展示的产品与解决方案主要涵盖分析与测试、层析法、诊断学、实验室自动化、显微术、光学与影像分析、光谱学、过滤与分离技术及其他测试与测

量技术等。

来自 35 个国家的约 800 家公司将参加今年的 CIA 盛会,有望参展的大型企业包括西门子、横河、ITS、Vega 及 Invensys 等。出席本次展会的来宾主要来自企业管理、工程、研发、实验室管理及销售与营销部门,此外也包括从事采购、仪表、车间生产运营及学术与培训的来宾。

CIA 2005 国际研讨会将与展会同期举行,届时将由众多业内专家展示仪表、数据通信及技术转移方面的最新发明、应用程序及解决方案。更多详情请上网浏览 [www.cia-asia.com](http://www.cia-asia.com)。

在新加坡与 CIA 2005 同期举行的另外两个相关展会分别为: EnvironmexAsia 2005 与 WatermexAsia 2005。EnvironMexAsia 2005 展会将集中展示环境管理科技、设备及控制系统,而 WaterMexAsia 2005 展会将主要展示水管理科技、设备及控制系统。(高燕)