

文章编号: 0253-2409(2006)03-0319-05

## 渣油 FCC 改性 Y 沸石研究

张建明<sup>1,2</sup>, 王新平<sup>1</sup>, 谢鹏<sup>2</sup>, 李铭芝<sup>2</sup>, 张今令<sup>2</sup>, 杨越<sup>2</sup>, 刘中民<sup>2</sup>

(1. 大连理工大学 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116024; 2. 中国科学院 大连化学物理研究所, 辽宁 大连 116023)

**摘要:** 研究了不同方法和不同程度脱铝对 Y 型沸石浸镧老化后的结构性质和催化裂化性能的影响。结果表明, 氟硅酸铵脱铝补硅和水热处理两个步骤联合, 所得样品骨架铝分布均匀, 通过控制脱铝程度可更有效地抑制结焦并保持催化裂化高活性; 草酸脱铝和水热处理联合, 所得样品二次孔结构发达, 具有更好的渣油裂化生成液态低碳烃选择性。

**关键词:** 渣油; 催化裂化; FCC; USY; 结焦率; 硅铝摩尔比

**中图分类号:** TE624.9 **文献标识码:** A

## Study on dealuminated Y zeolite for residue FCC

ZHANG Jian-ming<sup>1,2</sup>, WANG Xin-ping<sup>1</sup>, XIE Peng<sup>2</sup>, LI Ming-zhi<sup>2</sup>,  
ZHANG Jin-ling<sup>2</sup>, YANG Yue<sup>2</sup>, LIU Zhong-min<sup>2</sup>

(1. State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;

2. Dalian Institute of Chemical Physics, the Chinese Academy of Science, Dalian 116023, China)

**Abstract:** A series of ultrastable Y zeolites with varies Si/Al mol ratio prepared by different dealumination methods have been investigated. After modification by lanthanum incorporation and aging at 800 °C in 100% steam for 4 h, the pore structure and acidic property of dealuminated Y zeolites were characterized by nitrogen adsorption and pyridine-IR methods. The catalytic cracking performances were evaluated with microactivity test (MAT) of fluid catalytic cracking (FCC). It is found that LaFSY samples prepared by using  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  as the dealumination reactant combined with hydrothermal treatment have homogeneous framework aluminum distribution, and a performance of high cracking activity and low coke yield in FCC is obtained by controlling the dealumination extent using the dealumination method. The LaOSY sample prepared by using oxalic acid as the dealumination reactant combined with hydrothermal treatment has a large mesopore volume which gives the sample a performance of better liquid yield selectivity for residue catalytic cracking.

**Key words:** residue; catalytic cracking; FCC; USY; coke yield; Si/Al mol ratio

流化催化裂化(FCC)是原油二次加工的重要过程。FCC 工艺最初设计用于加工瓦斯油(VGO)<sup>[1]</sup>, 近年来, 为满足加工重质油的需要, 对 FCC 催化剂的性能提出了新的要求。与 VGO 相比, 渣油催化裂化需要较大孔结构<sup>[2]</sup>和适当酸强度<sup>[3]</sup>的沸石作为活性组分。具有中孔的新型沸石用于 FCC 催化剂活性组分虽表现出一些新特点<sup>[4-7]</sup>, 但离工业应用尚有一定距离。因此, 改进 Y 型沸石脱铝方法以应对渣油流化催化裂化(RFCC)的要求仍被认为是给出 RFCC 工业应用催化剂的最佳研究途径。

本文采用氟硅酸铵和草酸两种方法化学脱铝, 再经水热处理进一步扩大二次孔<sup>[8]</sup>、调节铝分布<sup>[9]</sup>制备 Y 型沸石样品, 浸镧老化后, 对其物理化学结构特点及催化裂化性能进行了研究, 以期开发低结焦、高活性、液态低碳烃选择性高的 RFCC 催化剂

提供参考。

## 1 实验部分

**1.1 样品制备** 以 NaY(温州华华集团有限公司生产)为原料。

FSY 样品经  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  化学脱铝补硅再水热处理得到。具体过程为: 向 NaY(经两次铵交换制得的  $\text{NH}_4\text{NaY}$ ) 中依次加入去离子水、缓冲剂混合均匀, 加热到指定温度, 按脱除沸石中铝氧四面体的摩尔比(R)计量加入  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  溶液, 反应一定时间。样品多次离心洗涤后, 再在一定温度下水热处理一定时间, 得到不同硅铝摩尔比样品。

OSY 样品经草酸(工业级)化学脱铝再水热处理得到。除脱铝剂不同和不加缓冲剂外, 其他过程完全与 FSY 制备过程相同。制备参数见表 1。

收稿日期: 2005-09-30; 修回日期: 2006-02-16。

联系作者: 谢鹏, Tel: 0411-84379290, E-mail: xiepeng@dicp.ac.cn。

作者简介: 张建明(1974-), 男, 黑龙江佳木斯人, 硕士。E-mail: jmzhang683@163.com。

$\text{NH}_4\text{NaY}$  高温水热脱铝法制备了超稳 Y (USY) 样品, 以便进行比较。

样品再经过铵交换 ( $\text{Na}_2\text{O} < 0.1\%$ ), 定量浸渍 La 组分, 在  $550\text{ }^\circ\text{C}$  焙烧后分别得到样品 LaFSY、LaOSY 和 LaUSY。

样品的晶胞常数 ( $a_0$ ) 和相对结晶度用粉末 XRD 法测定, 分别参照标准方法 ASTM 3942-80 和 ASTM D3906-80 给出。沸石的骨架硅铝摩尔比 (Si/Al) 用公式<sup>[10]</sup> 给出。

$$N_{\text{AlF}} = 107.1 (a_0 - 24.238),$$

$$\text{Si/Al} = (192 - N_{\text{AlF}}) / N_{\text{AlF}}$$

表 1 脱铝 Y 沸石样品的制备参数

Table 1 Preparation parameters of dealuminated Y samples

Sample	$R^a$	$ST^b$	$a_0$	Si/Al
	/%	t/min	/nm	mol ratio
FSY1	30	30	2.449	6.3
FSY2	30	60	2.446	7.1
FSY3	40	30	2.440	10.1
FSY4	40	60	2.439	10.8
FSY5	40	90	2.438	11.6
FSY6	50	60	2.437	12.6
OSY1	22	30	2.463	3.5
OSY2	22	60	2.462	3.7
OSY3	28	30	2.461	3.8
OSY4	28	60	2.458	4.2
OSY5	33	60	2.457	4.4

a—Dealumination degree. b—The time of hydrothermal treatment

1.2 物化性能表征 在 Micrometric 2010 物理吸附仪上, 液氮温度下测定氮气的吸附、脱附, 对脱铝 Y 沸石样品的孔结构进行表征。测定前, 样品于  $350\text{ }^\circ\text{C}$  抽空脱气处理 6 h。

样品的酸性用吡啶吸附变温红外光谱法进行表征, 在 EQUINOX55 型 FT-IR 仪上进行。样品自支撑片在  $500\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1 \times 10^{-3}\text{ Pa}$  下处理 60 min, 降至室温记录背景谱图。饱和吸附吡啶后, 分别在  $200\text{ }^\circ\text{C}$  和  $400\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1 \times 10^{-3}\text{ Pa}$  下脱附 30 min, 降至室温后进行 FT-IR 测定, 扣除样品背景谱后得吡啶吸附 IR 光谱。按 Emeis<sup>[11]</sup> 给出的积分消光系数进行酸量的定量计算。

1.3 催化裂化性能评价 为取得催化剂更接近稳态的反应数据, 催化剂在活性测定前进行了老化处理。老化条件为  $800\text{ }^\circ\text{C}$ 、100% 水蒸气处理 4 h。

沸石的标准轻油微反活性实验 (MAT) 在全自动重油裂解微反应装置上按文献 [12] 的方法进行, 测得催化剂的催化裂化平均微反活性 (MA)。固定床反应器的催化剂填装量为 5.00 g, 反应  $460\text{ }^\circ\text{C}$ , 反应 70 s。原料油为直馏柴油  $235\text{ }^\circ\text{C} \sim 337\text{ }^\circ\text{C}$  馏分, 进油 1.56 g。液体产物用配有 OV-101 毛细管柱的 Varian 3800 色谱 (氢焰检测器) 分析。

重油微反活性实验在同一装置上进行。以大庆常压渣油为原料。 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 、反应 70 s、剂油比为 3.1。产物用两台 Varian 3800 型气相色谱分析。气相产物经  $\text{Al}_2\text{O}_3$  毛细管柱 (50 m), FID 检测。液相产物经 WCOT Ultimetal 型毛细管柱 (5 m), FID 检测。

单位反应原料在催化剂上结焦的质量分数 (结焦率) 采用烧失重法测定:

$$\text{结焦率} = (\text{催化剂烧失重} / \text{进料量}) \times 100\%$$

## 2 结果与讨论

2.1 脱铝方法对裂化性能的影响 用氟硅酸铵和草酸化学脱铝再水热处理制备的具有不同脱铝程度 (由 Si/Al 摩尔比给出) 的 FSY 和 OSY 沸石样品, 经浸镧老化后, 其轻油催化裂化性能变化见图 1。

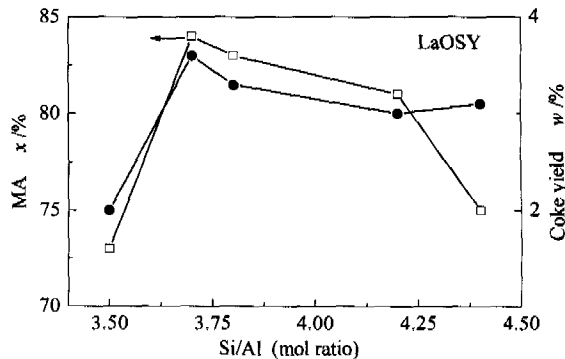
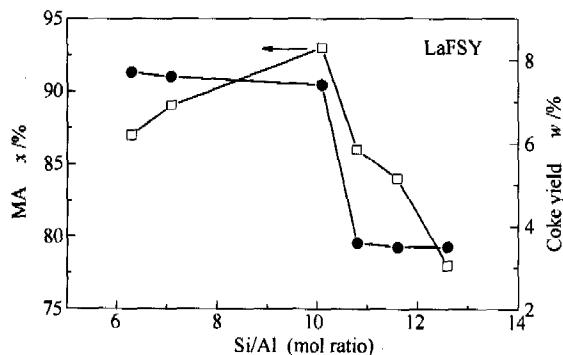


图 1 Y 型沸石脱铝程度与其老化后裂化活性、结焦率的关系

Figure 1 Cracking activity and coke yield of Y zeolite samples with different Si/Al mol ratio

LaFSY 样品在脱铝至 Si/Al 摩尔比低于 10.1, 微反活性随脱铝程度增加而逐渐增加并达到最高值。此后, 随脱铝程度进一步加大, 微反活性迅速下降。结焦率在 LaFSY 脱铝程度对应的 Si/Al 摩尔比低于 10.1 较高, 而在 Si/Al 摩尔比高于 10.8 后由 7.4% 降至 3.6%。这表明, 结焦率在 Si/Al 摩尔比处于 10.1 ~ 10.8 随脱铝程度的变化极为敏感, 预示该脱铝范围分子筛可能出现最佳性能, 既保持接近 MA 最高值 93% 的高活性, 又使结焦率降至 4% 以下。精细调节脱铝参数得到了具有最佳裂化性能的样品 LaFSY7, 其微反活性保持在 93%, 而结焦率下降到 3.6%。LaFSY7 样品的较佳性能来源于其特定的物化结构。

草酸化学脱铝水热处理联合法给出的 LaOSY 样品的催化裂化性能与 LaFSY 样品明显不同。所

有 LaOSY 样品的结焦率都在 4% 以下, 且随脱铝程度的增加变化幅度较小。由此, 可以认为微反活性最高的样品 LaOSY2 是该方法给出的催化裂化性能最佳的样品。

**2.2 脱铝方法对沸石结构的影响** 为进一步研究不同脱铝方法对沸石结构的影响, 深入认识由此产生的脱铝 Y 沸石催化裂化性能的差异, 对 LaFSY7 和 LaOSY2 进行了结构表征, 并与水热法脱铝样品 LaUSY 进行比较。

三种脱铝 Y 沸石老化后, 其相对结晶度结果见表 2。由表 2 可知, 氟硅酸铵脱铝水热处理所得样品 LaFSY7, 经 800 °C、100% 水蒸气老化 4 h 仍保持了 76% 的相对结晶度; 而草酸水热联合脱铝所得样品 LaOSY2 和水热法脱铝所得样品 LaUSY 经相同老化处理后相对结晶度分别为 56% 和 36%。

表 2 不同脱铝方法所得 Y 沸石样品的结构

Table 2 Pore structure of Y zeolites obtained from different dealumination method

Sample <sup>a</sup>	Crystal <sup>b</sup> /%	$a_0$ /nm	Surface area $A/m^2 \cdot g^{-1}$			Volume $v/cm^3 \cdot g^{-1}$		
			BET	micro.	meso.	total	micro.	meso.
LaFSY7	76	2.428	480	439	40	0.317	0.214	0.103
LaOSY2	56	2.427	452	383	89	0.354	0.188	0.177
LaUSY	36	2.433	392	328	82	0.297	0.160	0.147

a—Aged at 800 °C in 100% steam for 4 h. b—Relative crystallinity

各样品的 N<sub>2</sub> 吸附 - 脱附等温线见图 2。LaOSY2 和 LaUSY 的吸附 - 脱附等温线在中等相对压力部分出现了较大的滞后环, 这表明经草酸水热适度脱铝所得样品 LaOSY2 和水热脱铝样品 LaUSY 中都含有较多骨架塌陷形成的中孔, 而 LaFSY7 相应滞后环很小。

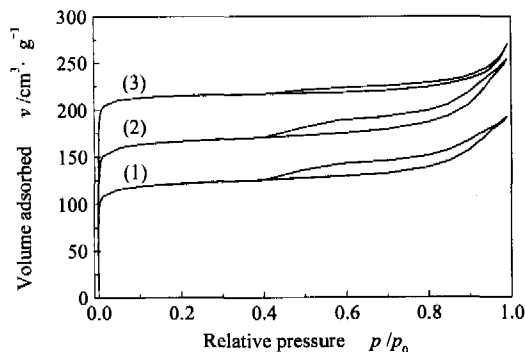


图 2 老化后脱铝 Y 沸石样品氮气吸附 - 脱附等温线  
Figure 2 Nitrogen adsorption-desorption isotherms on different dealuminated Y zeolite samples  
(1) LaUSY; (2) LaOSY2 + 25 cm<sup>3</sup>/g;  
(3) LaFSY7 + 65 cm<sup>3</sup>/g

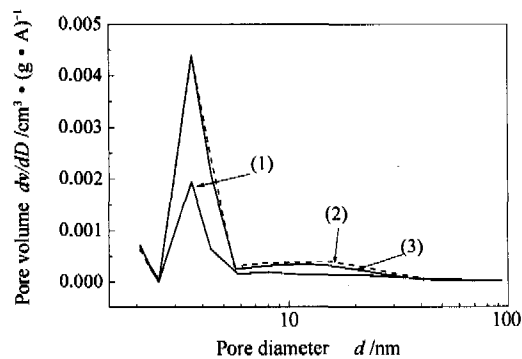


图 3 样品孔分布曲线  
Figure 3 Pore size distribution of the samples  
(1) LaFSY7; (2) LaOSY2; (3) LaUSY

样品的孔径分布曲线见图 3。由图 3 可知, 样品的二次孔主要分布在孔径为 2.5 nm ~ 5.8 nm。LaOSY2 与 LaUSY 样品的孔径分布曲线基本一致, 二者在 3.6 nm 附近的中孔孔容比 LaFSY7 大的多。LaOSY2 和 LaUSY 在孔径为 6.0 nm ~ 30.0 nm 都有一个比较大的弥散峰, 表明该样品中还存在相当数量的孔径更大、分布不均匀的中孔。这些结果和

表2给出的结晶度、比表面积和孔容数据都表明,与LaOSY2、LaUSY样品相比,LaFSY7样品虽然脱铝程度较高(Si/Al摩尔比较大,文中没有给出),但其Y沸石晶格破坏程度小得多。这表明在LaFSY中,骨架铝的脱除并非集中于Y沸石的局部,而是较均匀地从骨架整体脱除,这使所得LaFSY具有更均匀分布的骨架铝酸中心。同理可以预测,LaOSY2和LaUSY在脱铝均匀性上明显不如前者。虽然LaUSY和LaOSY2都具有较大的中孔孔容和孔比表面积,但可以推测LaUSY与化学脱铝样品LaOSY2不同,必有大量的非骨架铝集中于改性Y沸石的孔道中。

**2.3 表面酸及酸强度分布** 各样品老化后由吡啶吸附变温红外光谱法测得的表面酸性见表3。LaUSY样品的L酸总量为116  $\mu\text{mol/g}$ ,接近LaFSY7(46  $\mu\text{mol/g}$ )和LaOSY2(40  $\mu\text{mol/g}$ )的三倍,这来源于其孔道中大量存在的非骨架铝。LaFSY7和LaOSY2的B酸总量接近,均为23  $\mu\text{mol/g}$ 。Scherzer等<sup>[13]</sup>认为B酸主要来自骨架铝的酸性羟基,这与表2中两样品极为相近的晶胞常数 $a_0$ 非常一致。与LaOSY2相比,LaFSY7的强B酸量为16  $\mu\text{mol/g}$ ,是LaOSY2的三倍以上。这与LaFSY均匀脱铝,有更多的孤立骨架铝直接相关。强B酸主要来自孤立的骨架铝原子<sup>[14]</sup>。

表3 脱铝Y型沸石的酸性和轻油裂化性能

Table 3 Acidity and property in light oil catalytic cracking of dealuminated Y samples

Sample <sup>a</sup>	200 °C		400 °C		TOA <sup>b</sup> / $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	TOS <sup>c</sup> / $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	TOW <sup>d</sup> / $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	MA x / %	Coke w / %
	L acid / $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	B acid / $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	L acid / $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	B acid / $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$					
LaFSY7	46	23	14	16	69	30	39	93	3.6
LaOSY2	40	23	10	5	63	15	48	84	3.6
LaUSY	116	39	14	13	156	27	129	88	7.3

a—Aged at 800 °C in 100% steam for 4 h. b—The total amount of acid site. c—The total amount of strong acid site.

d—The total amount of weak acid site.

由此可以认为,由于氟硅酸铵化学脱铝水热处理可以实现均匀脱铝和减少非骨架铝含量,因而通过控制脱铝程度可调节样品表面酸点分布,有效地抑制需要双酸位引发的促进结焦的氢转移反应。因此,LaFSY7表现出高活性、低结焦的催化裂化性能。经草酸化学脱铝水热处理所得样品,因具有发达的二次孔结构和较多的弱酸位,可能对应较好的渣油催化裂化性能<sup>[7,9]</sup>。

**2.4 催化裂化性能** 不同方法脱铝所得样品以轻油为原料的催化裂化性能见表3。LaFSY7的微反活性最高为93%,LaUSY和LaOSY2分别为88%和84%。LaUSY的结焦率最高为7.3%,LaFSY7和LaOSY2的结焦率只有LaUSY的一半,均为3.6%。比较表3中各样品的总酸量(TOA)和强酸量(TOS)可以认为,以直馏柴油为裂化原料时,在一定强酸量范围内微反活性与样品强酸量相关,LaFSY7的强酸量最多,其微反活性最高;而结焦率与样品总酸量相关,LaUSY的总酸量最多,其结焦率也最高。

以大庆常压渣油为原料的催化裂化性能评价结果见表4。在渣油接近完全转化时,与LaUSY相比,LaOSY2的干气和液化气等气相产品收率由30.9%下降到23.6%;汽油和柴油等高价液相产品收率

由52.8%提高到62.6%;而结焦率由15.5%下降到13.0%。由此可见,LaOSY2样品具有更好的渣油催化裂化选择性。LaFSY7在液相产品收率比LaUSY提高了1.3%的同时,也使结焦率下降了1.3%。

表4 重油微反评价结果

Table 4 Product distribution of residue MAT

Samples	LaFSY7	LaOSY2	LaUSY
Yields w / %			
Dry gas w / %	4.0	3.2	3.9
LPG (C <sub>3</sub> + C <sub>4</sub> )	26.6	20.4	27.0
Gasoline w / %	47.3	53.3	46.4
Diesel oil w / %	6.8	9.3	6.4
Resid w / %	1.1	0.8	0.8
Coke w / %	14.2	13.0	15.5
Conversion x / %	99.5	99.6	99.7
Gas <sup>a</sup> w / %	30.6	23.6	30.9
Liquid <sup>b</sup> w / %	54.1	62.6	52.8

a—Dry gas + LPG; b—Gasoline + Diesel oil

### 3 结语

由于骨架铝脱除均匀程度和形成的中孔结构不同,不同脱铝方法所得改性沸石样品,对于不同裂化原料其催化裂化性能存在显著差异。经氟硅酸铵脱铝水热处理所得样品,骨架铝分布均匀、结晶度高,

强酸量多,可以通过控制脱铝程度调节样品表面酸点分布,有效降低结焦率并保持催化裂化高活性。草酸脱铝和水热处理两个步骤联合,所得样品中孔结构发达,以大庆常压渣油为原料时,汽油和柴油等高价值液相产品收率高,气相产品收率和结焦率低,

具有更好的渣油催化裂化选择性。

致谢:感谢中国石油天然气股份有限公司炼油与销售分公司对本课题的资助。

#### 参考文献:

- [1] HABIB Jr E T, ZHAO X, YALURIS G, CHENG W C, BOOCK L T. Advance in fluid catalytic cracking[A]. In: GUISET M, GILSON J-P, ed. Zeolites for cleaner technology[C]. London: Imperial College Press, 2002. 105-130.
- [2] CORMA A. Application of zeolites in fluid catalytic cracking and related processes[A]. In: JACOBS P A, van SANTEN R A, ed. Studies in surface science and catalysis 49(A), Zeolites: facts, figures, future[M]. Amsterdam: Elsevier, 1989. 49-67.
- [3] HE M-Y. The development of catalytic cracking catalysts: Acidic property related catalytic performance[J]. Catal Today, 2002, 73(1-2): 49-55.
- [4] KLOETSTRA K R, ZANDBERGEN H W, JANSEN J C, van BEKKUM H. Overgrowth of mesoporous MCM-41 on faujasite[J]. Microporous Materials, 1996, 6(5-6): 287-293.
- [5] 陈洪林, 申宝剑, 潘惠芳. ZSM-5/Y 复合分子筛的酸性及其重油催化裂化性能[J]. 催化学报, 2004, 25(9): 715-720. (CHEN Hong-lin, SHEN Bao-jian, PAN Hui-fang. Acidity and catalytic performance of ZSM-5/Y composite zeolite for heavy oil cracking [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2004, 25(9): 715-720.)
- [6] TRIANTAFYLIDIS K S, LAPPAS A A, VASALOS I A, LIU Y, PINNAVAIA T J. Gas-oil cracking activity and product selectivity of the hydrothermally-stable mesoporous aluminosilicates (MSU-S) assembled from zeolite seeds[A]. In: 14th International Zeolite Conference[C]. Cape Town: Elsevier, 2004. 2853-2860.
- [7] 刘春岩, 车延超, 曹祖宾, 高鹏, 王延平. 在改性 H $\beta$  沸石催化剂上 FCC 汽油的加氢改质[J]. 燃料化学学报, 2004, 32(3): 367-371. (LIU Chun-yan, CHE Yan-chao, CAO Zu-bin, GAO Peng, WANG Yan-ping. Studies on FCC gasoline hydrougrading over modified H $\beta$  zeolite catalys[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2004, 32(3): 367-371.)
- [8] 董松涛, 李宣文, 李大东, 石亚华, 聂红, 康小洪. 水热处理 USY 二次孔形成规律研究[J]. 物理化学学报, 2002, 18(3): 201-206. (DONG Song-tao, LI Xuan-wen, LI Da-dong, SHI Ya-hua, NIE Hong, KANG Xiao-hong. Study on the formation of mesopore during hydrothermal dealumination of Y zeolite[J]. Acta Phyciso-Chimica Sinica, 2002, 18(3): 201-206.)
- [9] GROSS T, LOHSE U, ENGELHARDT G, RICHTER K H, PATZELOVA V. Surface composition of dealuminated Y zeolites studied by X-ray photoelectron spectroscopy[J]. Zeolites, 1984, 4(1): 25-29.
- [10] SOHN J R, DECANIO S J, LUNSFORD J H, O'DONNELL D J. Determination of framework aluminium content in dealuminated Y-type zeolites: A comparison based on unit cell size and wavenumber of i. r. bands[J]. Zeolites, 1986, 6(3): 225-227.
- [11] EMEIS C A. Determination of integrated molar extinction coefficients for infrared adsorption bands of pyridine adsorbed on solid acid catalysts[J]. J Catal, 1993, 141(2): 347-354.
- [12] 梁汉昌. 石油化工分析手册[M]. 北京: 中国石化出版社, 2000. 263-268. (LIANG Han-chang. The analytical manual of petrochemical industry[M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2000. 263-268.)
- [13] SCHERZER J, BASS J L. Infrared spectra of ultrastable zeolites derived from type Y zeolites[J]. J Catal, 1973, 28(1): 101-115.
- [14] 高滋, 唐颐. Y 沸石的酸性[J]. 化学学报, 1990, 48(7): 632-638. (GAO Zi, TANG Yi. Studies on the acidity of zeolite Y[J]. Acta Chimica Sinica, 1990, 48(7): 632-638.)