渣油裂解催化剂的再生

李荣生* 张武阳 高传夫 魏 淦
(吉林大学化学系,130023 长春) (吉林大学测试中心,长春)

关键词 渣油,裂解,催化剂,再生

在渣油的流化催化裂化(FCC)中,来自原料的重金属(Ni,Fe,V 等)连续沉积在催化剂上,使后者的活性和选择性严重下降,积炭量增加. 为使这些失效的催化剂再生,从 60 年代末就开始了脱除沉积金属的研究[1,2]. 所用方法都涉及硫化,氧化等反应,处理时间长,操作繁杂,危害环境. 本文进行了以盐酸再生裂解催化剂的探索研究,以开发简便有效的脱金属方法.

镍铁沉积的 FCC 催化剂的处理

将催化剂在 600℃烧去积炭. 所得样品分为两部分:一部分不再处理,称为参比样. 另一部分在不同条件下以盐酸处理. FCC 催化剂由超稳 Y(USY)沸石和硅铝凝胶构成. USY 含量为～18wt%. FCC 催化剂上沉积金属的含量经分光光度法测得:Ni 1840ppm;Fe 3974ppm;V 30～70ppm. 盐酸处理条件用正交法设计(表 1).

表 1 盐酸溶液处理(1 小时)的正交设计与镍铁的脱除率

样品	盐酸浓度,mol/L	处理温度,℃	脱除率,%	
			Ni	Fe
A	1	室温	8.2	25.2
B	2	室温	11.4	23.1
C	4	室温	13.5	25.1
D	1	40	12.0	25.9
E	2	40	17.9	30.0
F	4	40	22.6	33.7
G	1	60	28.3	36.0
H	2	60	28.6	36.6
I	4	60	31.4	39.7

裂解性能评价方法见文献[3]. 以 n-C_{16}为裂解原料,450℃下反应. 催化剂与反应物比,13.3mg/μL;n-C_{16}的转化率代表催化剂的活性. 产物为气体(C_{1-4}),汽油(C_{5-10})和柴油(C_{11-15}). 积炭量用 Perkin-Elmer 热重仪测定. 装样量 10mg. 氧为助燃气,流速 5～10mL/min. 从室温开始,以 60℃/min 程序升温. 250℃恒温至恒重. 再升温至 740℃恒温恒重. 250℃以下之失重计为吸附的水,250℃以上的失重计为积炭量. 体相硅铝比 SiO_2/Al_2O_3(Si/Al$_2$),以 HF 挥硅法溶样后进行铝的分光光度法测定. 以重量法定硅,然后求取硅铝比,表面硅铝比以文献[3]中方法测定. 苯吸附量和比表面测定方法同文献[4].

结果与讨论

盐酸处理条件对金属脱除率的影响 从表 1 结果可知,镍铁的脱除率与处理条件有关. 在本

1992-01-14 收稿;1992-09-25 修回.

文条件下，镍铁的最高脱除率分别为31%和40%.

脱金属后催化剂裂解性能的变化　催化剂经盐酸脱金属后其活性明显提高，选择性也有较大变化(图1). 对大多数催化剂而言，n-C_{16}转化率的增加，主要表现为汽油收率的提高. 从图1还可看出，转化率受温度的影响较大，气体收率受盐酸浓度的影响较大，而两者对汽油收率都有影响. 活性的提高(即转化率的增加)不能完全归于脱金属一个因素. 从实验结果看，若要兼顾金属脱除率、活性和汽油选择性，较为有利的条件是：盐酸浓度，2mol/L；处理温度，40℃；处理时间1小时.

盐酸处理对催化剂积炭性能的影响　催化剂经盐酸处理后其积炭量均比参比样的小，而且金属脱除率愈高，积炭量愈少(表2). 显然，这是由于部分镍铁脱除后，减少了烃类脱氢生成积炭母体烯的机会.

表2　盐酸处理对催化剂积炭性能的影响

样品	温度 ℃	浓度 (mol/L)	脱除率,% Ni	Fe	积炭量 mg/mg
参比	—	—	—	—	0.015186
A	室温	1	8.2	25.2	0.007375
E	40	2	17.9	30.0	0.005853
I	60	4	31.4	39.7	0.005541

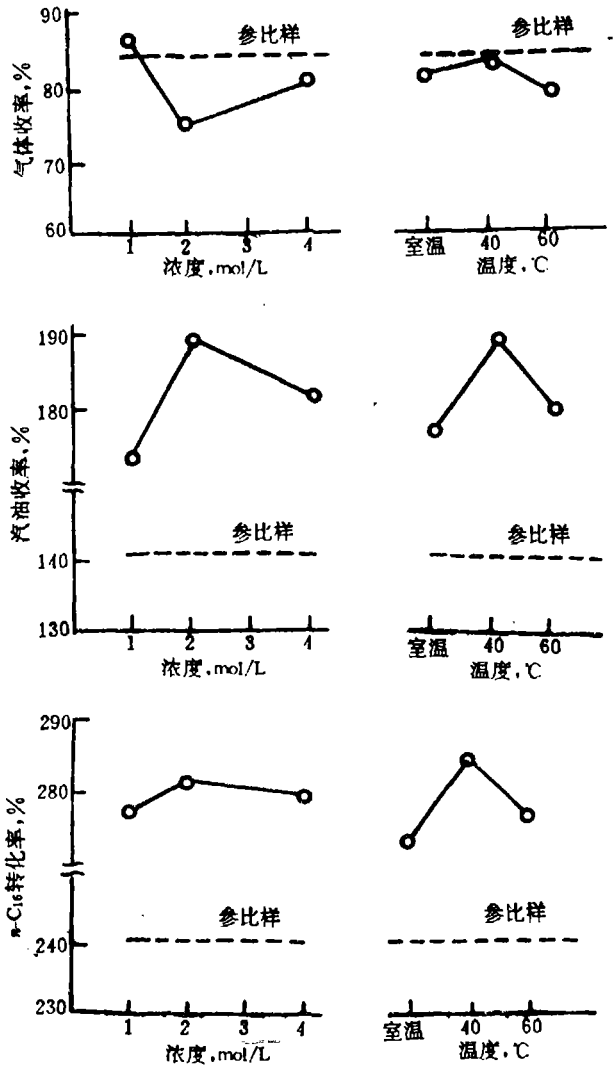


图1　裂解性能与处理条件的关系

图中数据点是横坐标变量取同一位级时三次结果之和

盐酸处理对催化剂水热稳定性的影响　参比样与盐酸处理后的样品，在经水热处理(700℃，100%水蒸汽处理5小时)后活性下降程度一样，说明盐酸处理本身不引起催化剂水热稳定性的降低.

综上所述，用盐酸可部分脱除FCC催化剂上沉积的镍和铁，使其裂解活性提高、汽油收率增加，积炭选择性降低.

从表3可知，经盐酸处理后的催化剂的表面及本体Si/Al_2比增加，说明盐酸处理使样品的铝含量降低. 这部分铝应是骨架外铝，它们或者存在于外表面，或者沉积在孔道内. 因为，沸石或硅铝凝胶，在实际使用的条件下，都会发生铝从骨架上脱离转化为骨架外铝的现象. 而且，骨架外铝能向外表面迁移. 盐酸处理可能洗除了骨架外铝，从而使样品的孔道变得通畅，使其吸

表3　样品的表面与本体Si/Al_2比

样品	Si/Al_2 表面(XPS)	本体(化学分析)
参比	0.96	0.71
A	1.20	11.69
E	1.44	12.25
I	1.61	12.09

附量和比表面增加(表 4). 另一方面,也可使骨架外铝遮盖的活性中心重新暴露而显现活性,使催化剂活性得以提高.

XRD 结果表明,盐酸处理对催化剂中所含的 USY 的结晶结构没有破坏作用. 以上表征结果显示,盐酸再生镍铁沉积的 FCC 催化剂方法的良好效果,一方面来自盐酸对镍铁的清除作用,另一方面来自对孔道内沉积的骨架外铝的清除作用. 而且,活性组分 USY 的结晶结构在处理中也未被破坏. 这些对盐酸再生方法的应用可行性是至关重要的.

表 4 样品对苯的吸附量与表面积

样品	苯吸附量 $\times 10^4$mol/g	比表面积 m^2/g
参比	3.68	76
A	3.69	76
E	4.19	87
I	4.76	98

相对压力=0.14;吸附温度,25℃.

参 考 文 献

1 Elvin F J, National Petroleum Refiners Association, Annual Meeting, Texas. U S A. ,1987:1

2 Yoo J S, *Ind Eng Chem Prod Res Dev.*, 1986,25(4):549

3 Li R S, Zhang W Y, Lai D, *et al. Appl Catal*, 1991,71: 185

4 复旦大学等.《物理化学实验》. 北京:人民教育出版社, 1979:169

REGENERATION OF CATALYST USED FOR RESIDUAL OIL CRACKING

Li Rongsheng*, Zhang Wuyang, and Gao Chuanfu

(*Department of Chemistry, Jilin University*, 130023 *Changchun*)

Wei Quan

(*Testing Center, Jilin University, changchun*)

Abstract The hydrochloric acid has been used to reactivate the Ni, Fe-deposited fluid cracking catalyst. The results show that the HCl treatment can partly remove the nickel and the iron deposited on the catalyst and regenerate its activity, increasing the gasoline yield and decreasing the carbon deposit. The hydrothermal stability of the catalyst is not affected by the HCl treatment.

Keywords residual oil, catalytic cracking, regeneration