

文章编号 : 0253-2409(2005)03-0363-04

Cr 改性 USY 分子筛提高裂化催化剂的异构化性能

沈志虹, 师 为, 李红杰

(中国石油大学(北京) CNPC 催化重点实验室, 北京 102249)

关键词 : 金属 Cr 改性 ; USY 分子筛 ; 裂化催化剂

中图分类号 : TE 624.4+7 文献标识码 : A

在催化裂化过程中, 烷烃分子在酸性催化剂表面进行一系列的反应, 其中氢转移反应能导致汽油中的烯烃质量分数降低, 而异构化、环化、芳构化反应则改善裂化产品的分布, 对提高裂化汽油的辛烷值有明显的效果^[1,2]。为了解决我国裂化汽油中烯烃质量分数过高的问题, 目前大多数催化裂化装置都采用了降烯烃裂化催化剂, 以氢转移反应活性高的 REUSY 分子筛作为裂化催化剂的活性组分^[3]。但由于 REUSY 分子筛的异构化活性较低, 因此裂化汽油的辛烷值有所下降, 需要对裂化汽油进行加氢异构化处理。若直接对裂化催化剂进行改性, 提高其异构化反应活性, 增加催化裂化反应的异构化产物, 则可在降低裂化汽油中烯烃质量分数的同时, 保持或提高汽油的辛烷值。目前国内外很少见有关提高裂化催化剂异构化性能方面的研究报道。

氢转移反应发生在两个反应分子之间, 需要有较大的酸中心密度, 而链烷烃的异构和环化均涉及到 C-C 键的生成, 需要有较强的酸中心。为了既能有效地降低裂化汽油中的烯烃质量分数, 又可保持汽油辛烷值不损失, 在增加裂化催化剂氢转移活性的同时, 还应加强其异构化及环化功能。即在增加催化剂的酸性中心的同时, 又提高催化剂的酸中心强度。为此, 本文考察了 Cr 改性 USY 分子筛对裂化催化剂异构化性能的影响。并对实验结果从机理上进行了解释。

1 实验方法

1.1 分子筛的改性 分别用离子交换或等体积浸渍方法, 将自制的 USY 分子筛浸入到 Cr 的硝酸盐溶液中, 85 °C 交换 0.5 h 或室温浸渍 4 h, 干燥, 焙烧后得 CrUSY 分子筛。

1.2 催化剂的制备 分别以 USY 分子筛或 CrUSY 分子筛(30%)作为催化剂的活性组分, 加入一定质

量分数的高岭土(50%)、活性氧化铝(10%)等混合、研磨, 再加入铝溶胶(10%)、水, 充分搅拌成黏稠糊状, 经高温快速干燥、洗涤、540 °C 焙烧 4 h 后制得裂化催化剂。

将上述催化剂研磨, 筛分, 取 20 目 ~ 40 目颗粒, 经 800 °C、100% 水蒸气处理 4 h。待测催化剂的微反活性。

1.3 分子筛的酸性表征 用 Nicolet 公司的 510P 型红外光谱仪吡啶吸附法测量改性前后分子筛的表面酸性, 在 1 300 cm⁻¹ ~ 1 800 cm⁻¹ 扫描, 真空度为 0.133 Pa(350 °C, 4 h)。

1.4 催化剂的活性评价 催化剂的裂化性能评价采用标准的轻油微反 MAT 法。液体产物采用色谱模拟蒸馏分析, 轻油微反活性用微活指数(MA)表示:

$$MA(\%) = 100 - \frac{L \times R}{M} \times 100,$$

其中 L—液体产物的质量(g); R—液体产物中柴油的质量分数(%); M—原料油的质量(g)。

裂化汽油用毛细管色谱法进行族组成分析;

催化剂的积炭由高速定碳仪测定:

$$\text{cok}(\%) = 100 - m_1/m \times 100,$$

其中 m₁—催化剂上积炭的质量(g), m—催化剂的质量(g)。

收集气体产物用毛细管色谱分析, 并分别用氢转移指数 HTC (Hydrogen Transfer Coefficient) 和异构化指数 BI (Branching Index) 表征氢转移和异构化反应活性。

$$\text{定义 } HTC = \frac{n-C_4^0 + i-C_4^0}{n-C_4^= + i-C_4^=},$$

$$BI = \frac{i-C_4^0}{n-C_4^0}.$$

2 结果与讨论

2.1 Cr 改性对 USY 分子筛及裂化催化剂酸性的影响 采用离子交换、等体积浸渍法,在 USY 分子筛上引入一定量的 Cr 元素(分别用 CrUSY1 和 CrUSY2 表示)对改性前后的分子筛进行吡啶吸附红外光谱表征(表 1)。以 $1\,540\text{ cm}^{-1}$ 吸附峰的强度表征 B 酸量, $1\,450\text{ cm}^{-1}$ 吸附峰的强度表征 L 酸量; $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时测得的酸量为总酸量, $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时测得的酸量为强酸量,两者之差为弱酸量。

表 1 Cr 改性对 USY 分子筛表面酸性的影响

Table 1 Effect of Cr modifying on the acidity of USY zeolite

Sample	B acid site		L acid site	
	$m / (\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$		$m / (\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	
	weak acid site	strong acid site	weak acid site	strong acid site
USY	17.7	19.9	0.9	9.1
CrUSY1	20.3	22.1	1.2	9.4
CrUSY2	21.5	24.6	1.0	8.9

吡啶红外吸附数据表明,USY 分子筛经离子交换 Cr 改性后,B 酸及 L 酸中心均有所增加。这可能是用于离子交换改性的 Cr^{3+} 很少,虽然这些 Cr^{3+} 取代了 USY 分子筛原有的一些 H^+ ,但由于 Cr^{3+} 的水合作用以及 Cr^{3+} 对分子筛中原有铝羟基的诱导作用,导致了分子筛中的 B 酸和 L 酸中心均有所增加。而 USY 分子筛经浸渍法 Cr 改性后,B 酸尤其是强 B 酸中心明显增加,L 酸中心基本不变。说明浸渍法 Cr 改性后的 USY 分子筛在保持原有的酸性中心基础上,又新增加了一些 B 酸中心。这是由于分子筛负载 Cr 时采用室温浸渍法,Cr 的负载量很小, Cr^{3+} 基本没有取代分子筛的质子酸中心,而只是以水合的 Cr^{3+} 进入分子筛孔道中,由于 Cr^{3+} 对分子筛中原有的铝羟基的诱导作用,以及新增加的铬羟基,使 USY 分子筛的 B 酸中心数目和强度均有明显增加。

表 2 Cr 改性对裂化催化剂表面酸性的影响

Table 2 Acidity of the cracking catalyst

Active component	B acid site		L acid site	
	$m / (\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$		$m / (\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	
	weak acid site	strong acid site	weak acid site	strong acid site
USY	2.5	1.3	0.7	0.3
CrUSY	5.3	2.1	1.0	0.6

以离子交换 Cr 改性前后的 USY 为活性组分制备裂化催化剂,用吡啶红外吸附法测定了裂化催化剂的表面酸性(表 2)。

Cr 改性对裂化催化剂酸性的影响规律与离子交换法 Cr 改性对 USY 分子筛的酸性影响相似,催化剂表面的弱 B 酸中心比强 B 酸中心的增加更明显,而且 L 酸中心也有少量增加。

2.2 Cr 改性对 USY 分子筛裂化性能的影响 分别以离子交换改性前后 USY 分子筛为活性组分,制备裂化催化剂,经水热老化 4 h 后,用轻油微反评价,实验数据见表 3、表 4。

表 3 改性 USY 分子筛对催化剂裂化性能的影响

Table 3 Effect of Cr modified USY zeolite on the cracking activity of catalysts

Active component	MA w / %	Coke w / %	HTC	BI
USY	72.5	1.41	3.14	4.02
CrUSY	74.3	1.75	3.23	5.54

由微反实验结果可以看出,以 Cr 改性后 USY 分子筛为活性组分的催化剂的裂化及氢转移活性有所增加,而异构化活性明显提高,但分子筛的积炭量也有所增加,这与 Cr 改性 USY 分子筛能提高分子筛的酸中心密度和酸强度的规律一致。

为了进一步分析裂化催化剂的环化和芳构化反应活性,又利用毛细管气相色谱对裂化汽油进行了族组成分析。

表 4 改性 USY 分子筛对裂化汽油组成的影响

Table 4 Effect of CrUSY zeolite on the component of cracking gasoline

Active component	Alkane	Isoalkane	Alkene	Naphthene	Aromatic
	w / %				
USY	4.45	51.3	24.9	14.5	4.85
CrUSY	3.71	54.8	17.9	17.4	6.19

从裂化汽油的族组成可以看出,裂化汽油中的正构烷烃和烯烃的质量分数大幅度下降,而异构烷烃、环烷烃和芳烃的质量分数明显增加。这说明 Cr 改性提高了 USY 分子筛的异构化、氢转移、环化及芳构化的反应活性,将裂化产物中的部分正构烷烃及烯烃转化为异构烷烃、环烷烃和芳烃,因此可明显提高裂化汽油的辛烷值^[4]。这是因为利用金属 Cr 改性 USY 分子筛后,分子筛的表面酸性包括酸量和酸强度都有所增加。分子筛的酸中心数目增加,有利于发生双分子的氢转移反应;而酸中心的强度增

加则有利于涉及到 C-C 键断裂和生成的异构化或环化、芳构化反应的进行^[5,6]。

2.3 Cr 的不同负载方式及负载量 分别用离子交换、等体积浸渍的方法将 Cr 引入 USY 分子筛中,考察了金属 Cr 的不同负载方式对 USY 分子筛性能的影响。

表 5 Cr 的不同负载方式对催化剂裂化性能的影响

Table 5 Effect of the loading way of Cr on the cracking activity of catalysts

	Cr w / %	MA w / %	Coke w / %	HTC	BI
Ion exchange	0.01	74.3	1.75	3.23	5.54
Maceration	0.01	77.2	2.57	3.23	5.75

结果表明,采用不同方式引入 Cr 元素,对 USY 分子筛的氢转移活性影响不大,采用浸渍法引入 Cr 元素时,催化剂的裂化及异构化反应活性更高,但催化剂上的积炭量也明显增加。说明采用浸渍法引入同样数量的 Cr^{3+} ,能增加 USY 分子筛更多的强酸中心数目,因此在催化剂的裂化及异构化活性增加的同时,也增加了催化剂上的积炭反应中心。

用不同质量分数的金属盐溶液等体积浸渍 USY 分子筛,得到不同 Cr 质量分数的 CrUSY,用改性的 USY 分子筛为活性组分,制备裂化催化剂,考察了 Cr 质量分数对裂化催化剂性能的影响。

金属 Cr 的负载量对 USY 分子筛裂化性能影响很大,少量 Cr 离子足以改善分子筛的裂化性能,提高 USY 分子筛的裂化、氢转移及异构化活性,但随

表 6 Cr 负载量对催化剂裂化性能的影响

Table 6 Effect of the loading amount of Cr on the cracking activity of catalysts

Cr w / %	MA w / %	Coke w / %	HTC	BI
0.00	72.5	1.41	3.14	4.02
0.01	77.2	2.57	3.23	5.75
0.02	71.7	1.82	2.85	5.50
0.05	64.3	1.42	2.22	5.40
0.10	62.2	1.36	2.20	4.55

着 Cr 负载量的增加,USY 分子筛的裂化性能随之降低。这是因为分子筛中 Cr 质量分数较高时, Cr^{3+} 会取代部分 USY 分子筛的质子酸中心,降低了裂化催化剂的裂化活性。

3 结 语

(1) Cr 对 USY 分子筛进行化学改性,不仅可以增加分子筛的 B 酸中心数目,而且提高了 B 酸中心的强度,对分子筛的 L 酸中心影响不大。

(2) 以改性的 USY 分子筛作为裂化催化剂的活性组分,可增加催化剂对氢转移、异构化及环化反应的活性,使裂化汽油中正构烷烃和烯烃的质量分数大幅度下降,而异构烷烃、环烷烃和芳烃的质量分数明显增加。

(3) Cr 的负载量不宜过大,负载的质量分数以 <0.05% 为宜。

参考文献:

- [1] WILLIAMS B A, MILLER W J, Snurr R Q, *et al.* Evidence of different reaction mechanisms during the cracking of *n*-hexane on H-USY zeolite[J]. Appl Catal A, 2000, **203**(2): 179-190.
- [2] TSAI T C, KUNG H Y, YU S T, *et al.* Effects of acid strength of fluid cracking catalysis on resid cracking operation[J]. Appl Catal, 1989, **50**(1): 1-13.
- [3] RAYMOND W M, TERRY R, ZHAO X. FCC catalytic technologies for managing light olefins production[A]. NPRA Meeting[C]. San Francisc, 1998. 3.
- [4] CORMA A, ORCHILLES A V. Formation of products responsible for motor and research octane of gasoline produced by cracking: The implication of framework Si/Al ratio and operation variables[J]. J Catal, 1989, **115**(2): 551-566.
- [5] 沈志虹,付玉梅,蒋明,等. 化学改性对催化裂化催化剂氢转移性能的影响[J]. 催化学报, 2004, **25**(3): 227-230. (Shen Zhi-hong, Fu Yu-mei, Jiang Ming, *et al.* Effects of chemical modification on hydrogen transfer activity of cracking catalysts[J]. Chinese Journal Catalysis, 2004, **25**(3): 227-230.)
- [6] WILLIAMS B A, BABITZ S M, MILLER J T, *et al.* The roles of acid strength and pore diffusion in the enhanced cracking activity of steamed Y zeolites[J]. Appl Catal A, 1999, **177**(2): 161-175.

Promoting isomerization activity of USY cracking catalyst by chromium modification

SHEN Zhi-hong, SHI Wei, LI Hong-jie

(Key Laboratory of Catalysis of CNPC, University of Petroleum of China, Beijing 102200, China)

Abstract: In order to reducing olefin fraction in FCC gasoline, USY zeolite, the active component of FCC catalyst, was modified by impregnating or ion-exchanging chromium. Acidity and cracking activity of modified USY zeolite were studied by IR and MAT. It was found that both amount and strength of Bronsted acid site on the surface of modified USY zeolite were increased obviously, but the Lewis acid site was almost unchanged. The hydrogen-transfer activity of modified USY zeolite was independent of the ways of loading chromium, but the isomerization activity of USY zeolite was dependent of the loading methods. The impregnated Cr-USY was better than ion-exchanged Cr-USY. The activities for cracking, hydrogen-transfer and isomerization reaction of modified USY zeolite were increased first, and then decreased with increasing of chromium amount. The cracking catalyst, USY zeolite with 0.01% chromium as the active component, showed higher activities for cracking, hydrogen-transfer and isomerization reaction. The olefin content in cracking gasoline was decreased evidently, and the isomeric alkane, cycloalkane and aromatic hydrocarbon were increased. The extent of olefin decline was high to 28%, but the contents of isomeric alkane, cycloalkane and aromatic hydrocarbon were enhanced in evidence, they were 6.8%, 20% and 27.6% separately comparing to the USY zeolite cracking catalyst. The decreasing of olefin and increasing of cycloalkane and aromatic hydrocarbon improved the octane number of cracking gasoline. It was indicate that the chromium modified USY zeolite was favorable to the olefin-reduce cracking catalysts.

Key words: Cr modification; Y zeolite; cracking catalyst

Author introduction: SHEN Zhi-hong (1959-), female, Associate Professor, specialized in applied chemistry.

E-mail: shenzhi@bjpeu.edu.cn.



英国 Hiden Analytical Ltd.

小型在线气体分析质谱仪

IGA 智能重量法吸附仪

催化剂表征系统
(催化微反应器-质谱仪)



- 反应过程监测
- 在线气体分析
- 污染物研究
- CVD/MOCVD
- 环境气体分析
- 催化剂研究/反应动力学
- 方便与热分析、GC 等仪器连接
- 定量数据输出 ppm, ppb, %
- 反应速度快 120 ms ~ 500 ms

- 重量法直接测量样品的吸附量
- 多种气体和蒸气吸附
- 动态、静态多组分吸附
- 物理吸附、化学吸附
- 利用探头尺寸表征孔径
- 金属分散性测定
- 吸附平衡及动力学
- 比表面积、孔径分布
- 储氢研究

- TPD, TPO, TPR, TPRx
- 金属表面区域
- 动力学和热力学的测量
- 活性表面区域
- 反应动力学
- 催化剂筛选
- 表面反应机理研究
- 吸附/共吸附热
- 在线连续的产物分析

其他仪器: 各种四极杆质谱仪、等离子体表征分析仪、多路采样阀

E-mail: info@hiden.cn Tel: 010-51661720 68728590 http://www.hiden.cn

地址: 北京市海淀区厂洼路5号 东点写字楼B座 8415-8416 室, 英国海德公司北京办事处 邮编: 100089