

文章编号: 0253-2409(2012)08-0992-04

含 NiY 分子筛的加氢裂化催化剂载体研究

刘金松, 王志伟, 王伟, 李鑫源, 沈志虹

(中国石油大学(北京) 中国石油天然气集团公司催化重点实验室, 北京 102249)

摘要: 采用水热晶化法, 合成出了含骨架杂原子 Ni 的 NiY 分子筛。分别以 Y 分子筛和 NiY 分子筛作为载体, 通过等体积浸渍法负载金属活性组分 Ni、Mo, 制备加氢裂化催化剂。通过 NH₃-TPD 表征催化剂的表面酸性、固定床反应器评价催化剂的加氢裂化性能。结果表明, 将 Ni 引入分子筛骨架中, 可以调变催化剂的表面酸性, 提高其裂化和脱硫活性, 并减少催化剂上的积炭。

关键词: NiY 分子筛; 载体; 加氢裂化

中图分类号: TQ426.65 **文献标识码:** A

Application of NiY zeolite as the support of hydrocracking catalyst

LIU Jin-song, WANG Zhi-wei, WANG Wei, LI Xin-yuan, SHEN Zhi-hong

(Key Laboratory of Catalysis of CNPC, China University of Petroleum(Beijing), Beijing 102249, China)

Abstract: NiY zeolite was synthesized through hydrothermal method, in which Ni was incorporated into the zeolite framework. With NiY and Y zeolites as the supports, a series of hydrocracking catalysts were prepared and characterized by XRD, SEM and NH₃-TPD; their catalytic performance in hydrocracking was evaluated in a fixed-bed reactor. The results indicated that the surface acidity of Y zeolite can be modified through introducing Ni into the framework. Compared with Ni-Mo/Y catalyst with Y as support, Ni-Mo/NiY catalyst with NiY as support has more total acid sites but less strong acid sites; as a result, it exhibits higher cracking and desulfurization activity, higher stability and less coke deposition.

Key words: zeolite NiY; support; hydrocracking

国民经济的飞速发展对清洁油品的需求日益增加, 而世界上轻质原料油逐渐减少, 面对这样的形势, 重质油加氢裂化技术得以迅速发展^[1]。加氢裂化催化剂是双功能催化剂, 其加氢功能由负载的金属硫化物提供, 而裂化功能由载体的酸性中心提供。目前, 加氢裂化催化剂载体中都添加有 Y 型分子筛, 但由于 Y 分子筛的表面酸性较强, 导致催化剂的裂化活性过高, 在使用中存在反应产物的中间馏分油选择性差, 催化剂容易积炭失活等问题。因此, 必须通过高温水热法和化学处理等^[2,3]方法对 Y 分子筛进行脱铝改性处理, 以调节分子筛的酸密度, 改善催化剂的加氢裂化催化性能。若在合成 Y 分子筛的过程中, 将过渡金属杂原子引入分子筛的骨架, 既可以调变分子筛表面的酸性质, 也可以引入金属加氢活性中心, 因此, 杂原子分子筛的合成和应用已经受到广泛的关注^[4,5]。本实验室前期^[6]通过将杂原子 Fe 引入 Y 分子筛骨架中调变其表面酸性, 并以正癸烷为模型化合物在 FeY 分子筛催化剂上进行加氢裂化反应。结果表明, FeY 分子筛催化剂具有较好的加氢裂化活性。目前, 对杂原子分子筛用

于加氢裂化催化剂载体的研究较少, 本研究合成含骨架杂原子 Ni 的 Y 型分子筛, 并将其作为加氢裂化催化剂的载体, 研究含杂原子 Y 分子筛的载体对加氢裂化催化剂的酸性质以及催化性能的影响。

1 实验部分

1.1 分子筛的合成及加氢裂化催化剂的制备

本实验采用水热晶化法合成含杂原子的 NiY 微孔分子筛, 首先将水玻璃、氢氧化钠溶液、偏铝酸钠溶液和去离子水, 按照 Al₂O₃ : 15SiO₂ : 15Na₂O : 240H₂O 物质的量比, 制备合成 Y 型分子筛的导向剂。

然后按照 Al₂O₃ : 9SiO₂ : 3.6Na₂O : 252H₂O : nNi (n=0, 0.5) 物质的量比, 将导向剂、水玻璃、偏铝酸钠溶液、硫酸铝溶液、硝酸镍溶液和去离子水混合均匀, 装入带聚四氟乙烯内衬的反应釜中, 100 °C 晶化 24 h。产物经过滤、洗涤、干燥, 分别得到不含 Ni 的 Y 分子筛和含 Ni 的 NiY 分子筛。通过 X 荧光测得 NiY 分子筛中 NiO 的质量分数为 7.9%。

将 Y、NiY 分子筛原粉经离子交换处理后, 压片、破碎制成 20~40 目的颗粒, 作为加氢裂化催化

剂载体。采用等体积分步浸渍法负载金属活性组分 Ni 和 Mo, 制得加氢裂化催化剂 Ni-Mo/Y 和 Ni-Mo/NY。其中, 以 NiY 分子筛为载体时, 浸渍 Ni 的量相应减少, 使催化剂中 NiO 的质量分数为 10%, MoO₃ 的质量分数为 10%。

1.2 分析仪器及表征方法

采用德国 BRUKER 公司生产的 D8 ADVANCE 型 X 射线粉末衍射仪, 对分子筛进行物相和结晶度表征。测定条件为, CuK α 射线, 管电压为 40 kV, 管电流 30 mA。

采用荷兰 FEI 公司生产的 FEI Quanta 200 FEG 型扫描电子显微镜 (SEM) 对分子筛进行晶体形貌的观测分析, 并使用 SEM 附属的能谱仪 (EDS) 分析分子筛的元素分布。加速电压 10 kV, 放大倍数 2 ~ 10 万倍。

在自组装的 NH₃-TPD 装置上测定催化剂的表面酸性, 首先将催化剂在 N₂ 保护下升温至 600 °C 处理 1 h; 然后降温至 100 °C, 通入 NH₃ 吸附 15 min, 之后以 10 °C/min 的速率程序升温至 600 °C, 记录催化剂的 NH₃ 脱附曲线。以脱附峰的位置表征催化剂表面的酸强度, 以脱附峰面积大小表征催化剂的酸量。

1.3 催化剂的加氢裂化活性评价

在 JQ-III 型固定床微型反应装置上评价催化剂的加氢裂化活性, 反应原料为添加硫化物的大庆 FCC 柴油, 硫含量 1 290 $\mu\text{g/L}$ 。反应温度 387 °C, 压力 5.0 MPa, 氢油比 600, 空速 1.0 h⁻¹。

催化剂的预硫化条件: 以环己烷与 CS₂ 的混合物 (CS₂ 的质量分数为 2%) 为硫化剂, 预硫化温度 320 °C, 压力 4.0 MPa, 空速 1.0 h⁻¹, 预硫化 4 h。

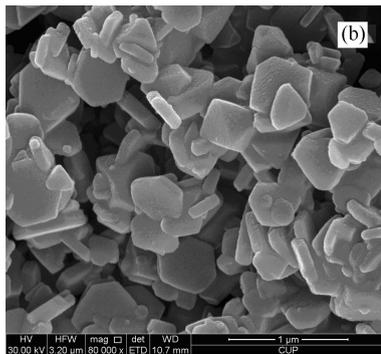
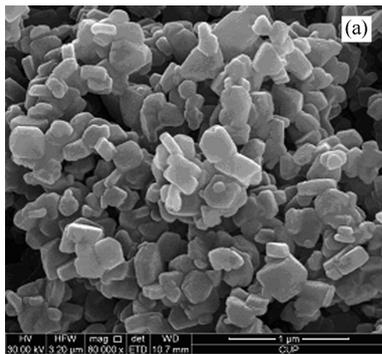


图 2 分子筛的 SEM 照片

Figure 2 SEM images of molecular sieves

(a): Y; (b): NiY

从图 2 可以看出, 所合成的 Y 分子筛与 NiY 分子筛的晶体颗粒形貌相似, 均呈现正八面体或六方

2 结果与讨论

2.1 分子筛的结构与形貌

2.1.1 分子筛的 XRD 表征

图 1 为所合成的 Y 分子筛和 NiY 分子筛的 XRD 谱图。从图 1 可以看出, NiY 与 Y 分子筛的特征衍射峰完全一致, 说明杂原子 Ni 不影响分子筛的八面沸石结构。但是, 相对 Y 分子筛, NiY 分子筛的特征衍射峰强度降低, 表明 NiY 分子筛相对结晶度有所下降。这可能是由于在晶化过程中, Ni 离子通过与硅铝酸根离子的缩聚进入了分子筛结构, 而 Ni 离子的参与阻碍了硅铝酸根的缩聚程度, 导致 NiY 分子筛的相对结晶度下降。此外, 本实验的前期研究表明^[7], 通过水热晶化法合成的过渡金属杂原子分子筛中杂原子分散于分子筛的骨架中, 杂原子分子筛的结构稳定。

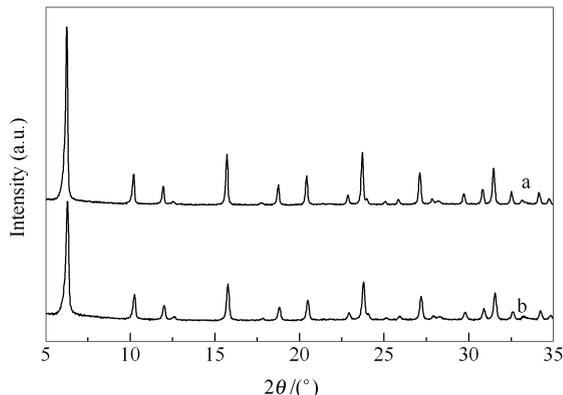


图 1 分子筛的 XRD 谱图

Figure 1 XRD patterns of molecular sieves

a: Y; b: NiY

2.1.2 分子筛的 SEM 表征

图 2 为 Y 分子筛和 NiY 分子筛的 SEM 照片。

柱片状结构, 但是 NiY 分子筛的颗粒粒径明显大于 Y 分子筛。这可能是由于 Ni 的引入减慢了硅铝酸

根离子的缩聚速率,导致晶核数量减少,使得硅铝酸根更多地围绕晶核继续晶化,从而使分子筛的晶体颗粒粒径变大。

2.2 催化剂的表面酸性

分别以 Y 分子筛和 NiY 分子筛为载体,通过等体积浸渍法负载金属活性组分 Ni、Mo,制备得到加氢裂化催化剂 Ni-Mo/Y 和 Ni-Mo/NY。通过 NH₃ 程序升温脱附法表征所制备的加氢裂化催化剂的表面酸性,得到的 NH₃ 脱附谱见图 3。

从图 3 可以看出,催化剂的 NH₃-TPD 均在 220 °C 附近和 360 °C 附近出现脱附峰,分别对应着催化剂表面的弱酸性位和强酸性位。其中, Ni-Mo/NY 的 NH₃ 脱附峰总体大于 Ni-Mo/Y,说明 Ni-Mo/NY 的总酸量高于 Ni-Mo/Y,且 Ni-Mo/NY 的弱酸量较多而强酸量较少。这可能是由于用正二价的 Ni 元素取代分子筛结构中正三价的 Al 元素后,需要更多的质子来平衡骨架电荷,导致分子筛的总酸量增加,但酸强度下降。而酸强度和酸量对催化剂的裂化活性具有很大的影响,强酸量的减少有利于减弱二次裂化,并且有利于降低催化剂的积炭,提高催化剂的寿命。

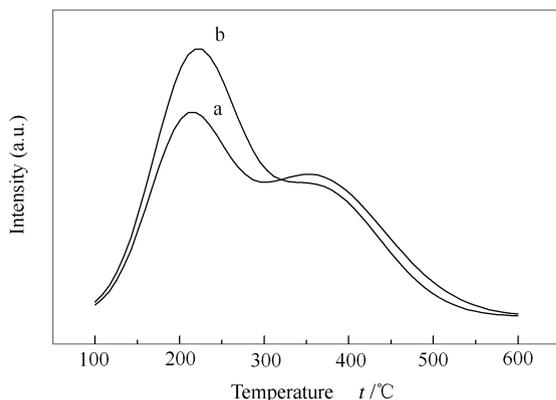


图3 加氢裂化催化剂的 NH₃-TPD 谱图

Figure 3 NH₃-TPD profiles of hydrocracking catalysts
a: Ni-Mo/Y; b: Ni-Mo/NY

2.3 催化剂的加氢性能

以含硫量为 1 290 μg/L 的 FCC 柴油为原料,对制备的催化剂进行加氢裂化活性评价,以原料中重组分的转化率表征催化剂的裂化活性,结果见图 4。

从图 4 可以看出,在 Ni-Mo/Y 催化剂上重组分的转化率在反应过程中不断下降,而 Ni-Mo/NY 催化剂上重组分的转化率逐渐趋于平稳。这是由于 Ni-Mo/Y 催化剂具有较多的表面强酸中心,使该催化剂在反应起始阶段具有较强的裂化活性,但是较强的裂化反应容易导致催化剂表面的积炭,不断增

加的积炭将表面酸性位覆盖,导致其裂化活性逐渐下降。而 Ni-Mo/NY 催化剂中的强酸中心较少,而弱酸中心明显增多,这样的酸分布更有利于裂化反应进行而避免了积炭反应,反应过程中重组分的转化率能够保持稳定,提高了催化剂的裂化活性的稳定性。

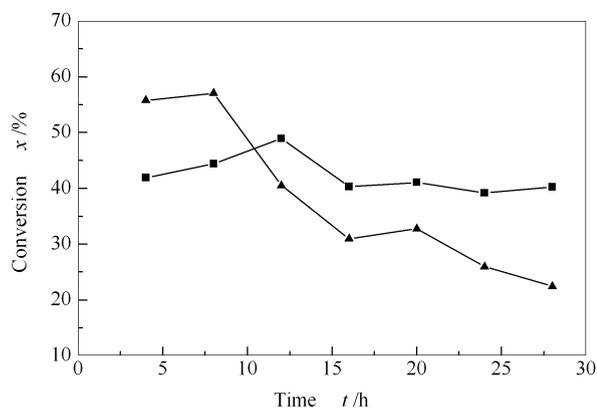


图4 加氢裂化催化剂的转化率

Figure 4 Conversion over hydrocracking catalysts
▲: Ni-Mo/Y; ■: Ni-Mo/NY

利用反应 28 h 后液体产物中的硫含量计算脱硫率,并测量反应 28 h 后催化剂上的积炭量 $w(\text{coke})$,数据见表 1。

表1 催化剂的脱硫率与积炭率

Table 1 Desulfurization rate and coke deposition of catalysts

Catalyst	$\eta_s/\%$	$w_c/\%$
Ni-Mo/Y	83.4	21.3
Ni-Mo/NY	93.3	17.7

由表 1 可以看出,反应 28 h 后 Ni-Mo/Y 的脱硫率仅为 83.4%,而 Ni-Mo/NY 的脱硫率为 93.3%。这是由于加氢裂化催化剂中载体的酸中心对金属活性中心的脱硫过程具有协同作用,以 Y 分子筛为载体时,随着强酸中心上的积炭增加,活性中心逐渐被覆盖,导致催化剂的脱硫活性很快下降;而以 NiY 分子筛为载体时,催化剂的脱硫活性在反应过程中较稳定。

Lund 等^[8]认为,金属氧化物和氧化物载体之间存在较强的相互作用,有利于金属活性组分在载体表面上的分散,但是分子筛的表面羟基和氧桥处于饱和状态而呈中性,与金属活性组分之间的相互作用较弱,不利于金属活性组分的分散。

本实验在合成过程中将一部分 Ni 引入分子筛骨架,再将剩余部分 Ni 浸渍到载体表面,可以减弱浸渍过程金属活性组分量过大所带来的分散不均

匀的问题。此外,由于载体的强酸中心较少,减少了催化剂的积炭以及其对金属活性中心的覆盖,因此,Ni-Mo/NY的脱硫率在反应过程中能够保持较高的水平。

3 结论

在合成Y型分子筛的过程中加入过渡金属元

素Ni,得到NiY分子筛,以其为载体担载金属活性组分Ni、Mo,可以减少浸渍担载Ni的用量,有利于金属活性组分的分散;Ni-Mo/NY加氢裂化催化剂的总酸量显著多于Ni-Mo/Y加氢裂化催化剂,并且以弱酸中心为主,在加氢裂化反应中表现出较稳定的裂化活性、脱硫活性和较高的抗积炭性能。

参考文献

- [1] PANG W, KURAMAE M, KINOSHITA Y. Plugging problems observed in severe hydrocracking of vacuum residue[J]. Fuel, 2009, **88**(4): 663-669.
- [2] MOTA SALINAS A L, SAPALY G, BEN TAARIT Y, VEDRINE J C, ESSAYEM N. Continous supercritical i-C₄/C₄⁼ alkylation over H-Beta and H-USY influence of the zeolite structure[J]. Appl Catal A, 2008, **336**(1/2): 61-71.
- [3] 张学军, 王宗贤, 郭爱军, 袁宗胜, 王甫村. 高中油型加氢裂化催化剂用Y型沸石的改性研究[J]. 燃料化学学报, 2008, **36**(5): 606-609.
(ZHANG Xue-jun, WANG Zong-xian, GUO Ai-jun, YUAN Zong-sheng, WANG Fu-cun. Modification of zeolite Y for preparation of the maximizing middle distillates hydrocracking catalyst[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2008, **36**(5): 606-609.)
- [4] 孙慧勇, 胡津仙, 周敬来. 杂原子Fe-ZSM-5分子筛的合成及表征[J]. 燃料化学学报, 1999, **27**(1): 7-10.
(SUN Hui-yong, Hu Jin-xian, ZHOU Jing-lai. Synthesis and characterization of iron-silicate analogs of ZSM-5 type zeolite[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 1999, **27**(1): 7-10.)
- [5] JENTYS A, LUGSTEIN A, VINEK H. Characterization of metallic species on Ni-and Co-containing ZSM-5 catalysts-reduction behavior and catalytic properties[J]. Zeolites, 1997, **18**(1): 391-397.
- [6] 鞠亚娜, 沈志虹, 朱俊哲, 王秀林. FeY分子筛的合成、表征及其加氢裂化活性[J]. 石油化工, 2006, **35**(7): 629-632.
(JU Ya-na, SHEN Zhi-hong, ZHU Jun-zhe, WANG Xiu-lin. Synthesis, characterization and hydrocracking activity of FeY molecular sieve [J]. Petrochemical Technology, 2006, **35**(7): 629-632.)
- [7] 鞠雅娜, 沈志虹, 赵佳, 赵俊桥, 王秀林. 杂原子(B, Ti, Fe)进入Y型分子筛骨架的表征[J]. 物理化学学报, 2006, **22**(1): 28-32.
(JU Ya-na, SHEN Zhi-hong, ZHAO Jia, ZHAO Jun-qiao, WANG Xiu-lin. Characterization of framework hetero-atom(B, Ti, Fe) in Y type zeolite[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2006, **22**(1): 28-32.)
- [8] LUND C R F, DUMESIC J A. Strong oxide-oxide interactions in silica-supported magnetite catalysts. : 1 X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy evidence for interaction[J]. J Phys Chem, 1981, **85**(21): 3175-3180.)