

催化裂解增产丙烯磷改性催化剂的研究

王海彦¹,白英芝^{1,2},魏 民¹

(1. 辽宁石油化工大学石油化工学院,辽宁 抚顺 113001;

2. 中国石油大学化学化工学院(华东),山东 东营 257061)

摘 要:以催化重整石脑油为原料,水热处理磷改性 HZSM-5 为催化剂,考察改性方法制备的催化剂的催化裂解性能.通过对 ZSM-5 分子筛催化剂水热处理调变其酸性可达到增产丙烯目的.催化剂改性最佳的条件为:水热处理温度 700 ℃,处理时间 2 h,处理空速 1 h⁻¹.结果表明:对 PZSM-5 水热处理后,明显改善了催化剂的水热稳定性和活性,提高了丙烯选择性.

关键词:丙烯;ZSM-5 分子筛;磷改性;水热处理

中图分类号:TQ032

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2010.07.005

0 引 言

随着我国国民经济快速发展,市场对丙烯需求与日俱增.因此,多产丙烯和高品质的汽油已成为当前催化裂化工艺的一大课题^[1].目前普遍认为,磷改性可提高分子筛催化剂的水热稳定性,磷与分子筛表面铝原子键合,抑制了分子筛骨架脱铝^[2],同时磷原子上的羟基能提供质子酸,从而使分子筛保留一定的酸中心密度.合理调配催化剂的活性组分,适当控制其氢转移能力和烷基化能力,对增产丙烯有着积极的意义^[3-4].

本实验的优点在于对 ZSM-5 分子筛先磷改性然后进行水热处理,其主要目的是提高石脑油催化裂化反应中丙烯的产率,同时又能降低液相产品中烯烃的含量使其能够起到调和油的作用.实验对催化重整石脑油增产丙烯性能进行研究,考察了水热处理后的磷改性 HZSM-5 分子筛催化剂的催化裂化性能,并选择出最佳水热处理工艺条件.

1 实验部分

1.1 原料及试剂

采用抚顺石化公司石油三厂生产催化重整石脑油为原料;磷酸二氢铵(分析纯 99.0%,国药集团化学试剂有限公司),ZSM-5 分子筛(南开大学催化剂厂生产),蒸馏水(自制).

1.2 催化剂制备

取适量的 ZSM-5 分子筛原粉在马弗炉中程序升温至 550 ℃焙烧,恒温 4 h,彻底除去模板剂,使

催化剂由氨型转化成氢型.按一定质量分数比例计量的磷酸二氢铵溶液浸渍,静置 12 h,在干燥箱中 120 ℃干燥 6 h,再在马弗炉中程序升温至 550 ℃,恒温 3 h,即得磷改性的分子筛催化剂.将成型催化剂颗粒在不同的温度、处理时间和空速条件下对 PZSM-5 分子筛催化剂进行水热处理.处理后的催化剂在干燥箱中 120 ℃干燥 6 h,再经马弗炉 550 ℃焙烧 4 h.

1.3 实验方法及改性催化剂反应性能评价

本实验工艺条件考察及改性 ZSM-5 分子筛催化剂反应性能评价均在 50 mL 小型固定床反应器上进行.液相反应物流经冷却管后积存在产品罐底部,反应过程中定时排空,采用取样器取样;气相产品由产品罐顶部流出,在反应过程中,同时进行气相排空,以确保反应压力恒定,采用气囊取样.之后采用 PE1003 气相色谱仪分析其组成.

2 结果与讨论

2.1 改性条件对催化剂裂解性能的影响

在反应温度为 650 ℃、LHSV 为 4 h⁻¹、压力 0.2 MPa、V(水):V(油)=0.75 的条件下以石脑油馏分为原料考察催化剂改性条件对产物分布及其裂解性能的影响.

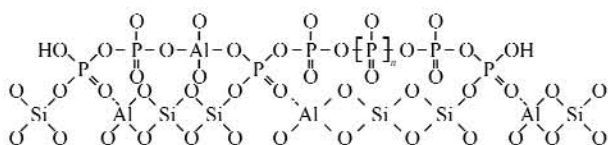
2.1.1 磷改性 ZSM-5 分子筛的酸性 磷改性可提高分子筛的水热稳定性,原因是磷与分子筛表面铝原子键合,抑制了分子筛骨架脱铝,同时磷原子上的羟基能提供质子酸,从而使分子筛保留一定的酸中心密度.

采用 FTIR 法测试分子筛的酸性,包括 L 酸和 B 酸含量.用吡啶进行吸附,假设每个酸性位只能与一个吡啶分子吸附,那么样品模片所载的吡啶量就是其表面酸含量.为比较不同类型催化剂的酸性情况,对新鲜的和经过 700 ℃、2 h 水热处理的磷改性 ZSM-5 分子筛进行表征,结果见表 1.表中 HZSM-5(新鲜)表示未经磷改性和水热处理的新鲜 HZSM-5 分子筛,HZSM-5 表示未经磷改性但是对其进行了水热处理改性,PZSM-5 为经磷改性后进一步通过水热处理进行改性的分子筛样品,但磷含量不同.

表 1 磷改性后 ZSM-5 分子筛酸性测定结果
Table 1 Result of acid property of phosphorus modified ZSM-5

样品	磷含量/ %	总酸/ (mmol/g)	B 酸/ (mmol/g)	L 酸/ (mmol/g)
HZSM-5(新鲜)	0	0.672	0.597	0.075
HZSM-5	0	0.042	0.034	0.008
PZSM-5(1)	1	0.388	0.263	0.124
PZSM-5(3)	3	0.349	0.222	0.127
PZSM-5(5)	5	0.159	0.081	0.078
PZSM-5(7)	7	0.096	0.046	0.050

由表 1 可见,新鲜 HZSM-5 以 B 酸为主,磷改性可使 HZSM-5 酸量和强酸中心都明显减少,特别是水热处理后酸量和强酸中心进一步下降,但比未改性的 HZSM-5 分子筛水热处理后的酸量和酸强度高,说明在水热处理条件下磷改性能使 HZSM-5 分子筛保留更多的酸中心.水热处理后 B 酸和 L 酸的量大幅度减少,但 B 酸量仍占较大部分.分子筛随着磷负载量的增加,B 酸中心,L 酸中心,及总酸中心量均呈递减趋势.磷改性的 HZSM-5 经水热处理后,相对新鲜 HZSM-5 而言,B 酸和 L 酸虽有一定程度减少,但相比未经磷改性的 HZSM-5 水热处理后的酸量高很多,说明磷改性能使 HZSM-5 在水热条件下保留更多酸中心,磷改性 HZSM-5 上有可水解并产生酸中心的基团.未改性 HZSM-5 分子筛经水热处理后,分子筛骨架脱铝严重,磷改性 HZSM-5 经水热处理后,分子筛骨架也有部分脱铝,但明显好于未改性的 HZSM-5.对于磷改性 HZSM-5 分子筛水热处理后的结构进行推测,柯明等^[5]提出了酸中心的结构模型:



用此结构模型可很好解释磷改性 HZSM-5 分子筛酸性的变化,同时证明,磷与分子筛骨架铝结合,抑制了水热过程中骨架脱铝,提高水热处理后 ZSM-5 分子筛的酸中心密度和强度、骨架结构的稳

定性以及催化活性.

2.1.2 磷改性 ZSM-5 沸石对催化剂性能的影响

ZSM-5 沸石分子筛是结晶态铝硅酸盐,由 SiO_4 和 AlO_4 四面体单元交错排列成空间网络结构.在晶体结构中存在着大量空穴,空穴内分布着可移动的水分子和阳离子.这种结构特点使沸石具有选择吸附、催化和离子交换三大特性.ZSM-5 属于中孔沸石,由于它没有笼,所以在催化过程中不易积碳,有极好的热稳定性、耐酸性、疏水性和水热稳定性.ZSM-5 存在能够大幅度提高 $\text{C}_3 - \text{C}_5$ 轻烯烃产率^[6].不仅为新配方汽油提供可醚化的原料,而且能够为石油化工提供重要的化工原料,其中尤为重要是丙烯.

轻烯烃选择性随 ZSM-5 磷负载量不同而不同.将不同磷负载量催化剂在温度为 700 ℃,空速为 2 h^{-1} 条件下,水热处理 2 h,经干燥、焙烧,考察磷负载量对产物分布的影响.

表 2 水热处理时间对 PZSM-5 分子筛酸分布的影响
Table 2 Effect of steam-treated time on the acid distributing of PZSM-5 zeolite

样品	水热处理 时间/h	总酸/ (mmol·g ⁻¹)	B 酸/ (mmol·g ⁻¹)	L 酸/ (mmol·g ⁻¹)	B 酸/ L 酸
PZSM-5	0	0.268	0.166	0.102	1.63
PZSM-5	1	0.087	0.054	0.043	1.26
PZSM-5	2	0.073	0.039	0.034	1.15
PZSM-5	3	0.061	0.029	0.032	0.91
PZSM-5	4	0.048	0.020	0.028	0.71

由表 2 可见,负载不同磷改性的 ZSM-5 对轻烯烃的选择性和收率有一定影响.这主要是因为磷负载到催化剂上时与分子筛表面铝原子键合,抑制了分子筛骨架脱铝,在水热条件下经磷改性后的 ZSM-5 分子筛能够保留更多的酸中心,所以磷的引入改善了 ZSM-5 沸石的水热稳定性和活性,使产物中的轻烯烃收率大幅度增加,如图 1 和 2 所示.随着磷负载量的增加,烷烃收率呈下降趋势,乙烯和丙烯的收率先增加后降低,当磷负载量质量分数为 3% 时,乙烯和丙烯的收率最高,说明

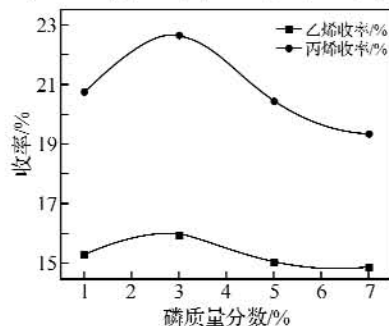


图 1 磷改性 ZSM-5 对烯烃分布的影响
Fig. 1 Distribution of olefin over modified

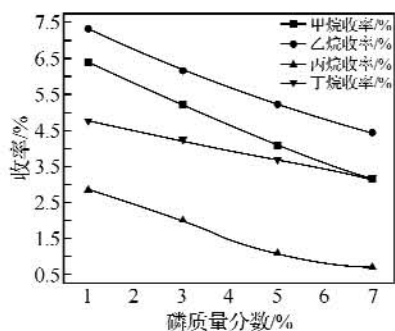


图2 磷改性 ZSM-5 对烷烃分布的影响

Fig. 2 Distribution of alkane over modified ZSM-5 with different phosphorus loadings ZSM-5 with different phosphorus loadings

在磷负载较低时催化剂酸性较强,有利于氢转移反应发生,使生成的烯烃进一步反应成为烷烃,降低了烯烃选择性,但若磷负载量过高,则会降低催化剂裂化性能,使得小分子烃类收率下降,只有在适当磷负载量时才有利于乙烯和丙烯选择性的提高。

综上所述,磷的最佳负载量质量分数为 3%。

2.1.3 水热处理温度对催化剂性能的影响

ZSM-5 沸石经高温水热处理后,其酸性中心将重新分布,在原有强酸中心基础上产生了弱 L 酸中心,有利于提高 $C_2 \sim C_4$ 低碳烯烃选择性,降低焦炭收率^[7]。ZSM-5 中引入磷,抑制了高温水汽处理过程中骨架脱铝及非骨架铝的迁移,可以改善其活性和选择性。

通过磷负载量研究发现,当分子筛上磷负载量质量分数为 3% 时,丙烯收率最高,因此对催化剂水热处理改性时,首先在焙烧后的原粉 HZSM-5 分子筛上负载质量分数为 3% 的磷,然后再水热处理改性。将磷负载量质量分数为 3% 的 HZSM-5 沸石催化剂在不同温度, LHSV 为 2 h^{-1} 的条件下水热处理 2 h, 制得不同催化剂样品。图 3 比较了在不同水热处理温度条件下产物的分布。从图中可知,随着处理温度升高,产物中乙烯收率变化不大,丙烯收率先增加后降低,在经 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度处理的催化剂上,丙烯和乙烯的总收率为 34.09%, 丙烯仅为 19.16%, 当水热处理升高到 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后, 丙烯和乙烯的总收率提高到 38.10%, 丙烯收率达到 22.47%。此现象可解释为在低温处理时, 催化剂上存有大量酸性较强的酸性中心, 有利于芳构化和氢转移等副反应的发生, 生成大量的烷烃和芳烃, 从而降低了丙烯的选择性; 随着水热处理温度的升高, ZSM-5 沸石骨架铝的迁脱量有所增加, 使得催化剂的酸量减少, 酸强度减弱, 抑制了芳烃的生成, 同时一定程度地避免了生成的丙烯和乙烯进一步发生氢转移副反应, 从而提高目的产物

的选择性和收率。但是水热处理温度过高时, 催化剂脱铝比较严重^[8], 催化剂的酸量及酸强急剧下降, 使其裂化性能减弱, 产物收率随之降低。因此, 可以选择适当水热处理的温度来调变 ZSM-5 沸石酸性, 以达到增加目的产物收率的目的。

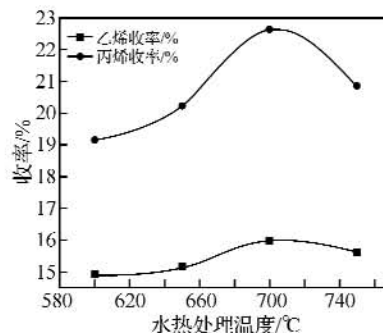


图3 水热处理温度对产物分布的影响

Fig. 3 Effect of steam-treated temperature on product distribution

2.1.4 水热处理时间对催化剂性能的影响

a. 水热处理时间对 PZSM-5 分子筛酸性的影响。将磷负载量质量分数为 3% 的 HZSM-5 沸石催化剂在 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, 空速为 2 h^{-1} 的条件下, 分别水热处理 1、2、3、4 h。不同水热处理时间后 PZSM-5 酸性表征结果如表 2 所示。显而易见, 磷改性后 PZSM-5 的总酸、B 酸和 L 酸均随水热处理时间延长呈线性减少趋势, 并且未经水热处理的 PZSM-5 分子筛酸量高于水热处理后酸量, 而经水热处理 4 h 后总酸由 $0.268\text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 降至 $0.048\text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。这是由于在水热处理过程中伴随着骨架脱铝, 使得酸中心数下降。由 B 酸/L 酸的比值可知, 随水热处理时间延长 B 酸/L 酸的值由 1.63 减至 0.71, 这在表明水热处理对 B 酸部位影响较 L 酸部位更明显。

b. 水热处理时间对丙烯收率的影响。通过对水热处理温度的研究得出, 水热处理温度为 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时丙烯的选择性最好, 在此温度下, 空速为 2 h^{-1} , 进一步考察了在经不同水热处理时间改性的催化剂上反应的结果, 如图 4 所示。

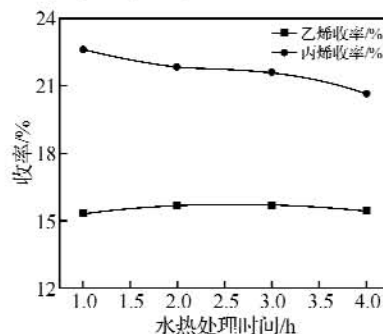


图4 水热处理时间对产物分布的影响

Fig. 4 Effect of steam-treated time on product distribution

从图4可知,丙烯收率均随水热处理时间延长而降低,丙烯收率在水热处理时间为1 h时最高.由于ZSM-5沸石酸性中心是裂解反应的活性中心,其酸强和酸量对反应产物分布有显著影响.由表征数据得出,随着水热处理时间增加,分子筛酸性减弱,因为随水热处理时间延长,一方面增强了催化剂水热处理的苛刻度,减少了酸量和酸强度,降低了催化剂催化裂化性能;另一方面,水热处理过程中伴随分子筛骨架脱铝,脱下的铝氧化物覆盖在沸石表面,并有一部分堵塞分子筛部分孔道,使得反应物难于接触催化剂活性中心,也会使催化剂裂化性能降低,同时丙烯收率下降.还可得出,水热处理时间对乙烯选择性影响不大.

2.1.5 水热处理空速对丙烯收率的影响 将磷负载量为质量分数为3%的ZSM-5催化剂,在水热温度为700℃,不同空速下,水热处理1 h,考察了水热处理空速对反应产物收率的影响.结果如表3所示.

表3 水热处理空速对反应产物收率的影响

Table 3 Effect of steam-treated space velocity on product yield

水热空速/ h^{-1}	收率/%				
	C_1^0	C_2^0	C_3^0	C_4^0	C_5^0
1	5.83	5.22	14.83	2.37	20.32
2	5.22	4.17	15.97	1.95	22.62
3	4.85	3.62	15.22	1.56	20.18
4	4.36	2.54	14.73	1.12	19.67

从表3可知,水热处理空速对反应产物收率影响不大.乙烷和丙烷收率随水热处理空速的增加略有降低.通过水热处理对催化剂改性时,主要是分子筛骨架脱铝使得催化剂酸性降低.在低水热空速时对催化剂酸性改变不明显,此时催化剂酸性仍较强,易发生氢转移反应,因此烷烃收率较高^[9].

烃类裂化在催化剂酸性中心上进行,且催化剂酸性较强时有利于烃类裂化.水热处理空速过大时,分子筛脱铝较为严重,其酸强度降低比较明显,一定程度上降低了催化剂的裂化性能.此外,水热处理过程中伴随着分子筛骨架脱铝,脱除的铝会覆盖在沸石表面和堵塞部分孔道,使反应物不易与分子筛活性中心接触,也会降低催化剂的裂化性能.当水热空速为 2 h^{-1} 时,丙烯收率达到最大值.

2.1.6 改性条件对催化剂稳定性的影响 图5比较了未改性与改性后HZSM-5分子筛催化剂在650℃,空速为 4 h^{-1} , $V(\text{水}):V(\text{油})=0.75$,压力0.2 MPa条件下的稳定性.其中HZSM-5为未改性的分子筛原粉,PZSM-5(水热处理)为磷改性(磷含量质量分数为3%)后进行水热处理的分子筛,水热处理条件为700℃,空速 2 h^{-1} ,处理时间1 h.

从图5可知,较短反应时间内,在未改性

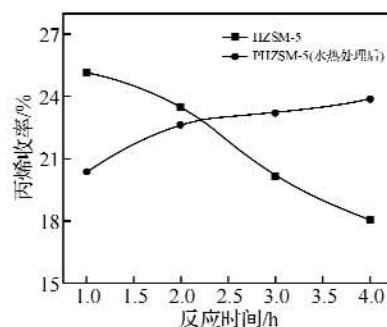


图5 两种不同改性条件的催化剂稳定性比较

Fig.5 The contrasts of reaction stability on three different kinds of catalysts

HZSM-5分子筛上丙烯收率较高,主要因为HZSM-5原粉酸性较强,裂化反应比较剧烈,小分子烃类收率较高.随反应时间延长,丙烯收率逐渐下降.未改性催化剂酸性强,反应过程中易结焦,从而大大降低催化剂稳定性,造成丙烯收率降低.图中还可看出,改性后催化剂上丙烯收率随反应时间延长呈增大趋势.磷改性阻止HZSM-5分子筛骨架脱铝,从而提高了分子筛水热稳定性,使其在水热处理条件下能使分子筛保留更多酸中心,确保裂化反应发生,并且相对于未改性HZSM-5,水蒸气处理又降低了分子筛催化剂的酸量和酸强度,抑制副反应发生,并且减少了反应过程中的积碳生成,从而提高了丙烯选择性.

3 结 语

a. 采用催化剂负载磷和水热处理对其进行改性均可不同程度地调变HZSM-5分子筛的酸性,提高催化剂的水热稳定性.在磷负载量质量分数为3%时,丙烯收率最高,达到22.62%.

b. 在调变沸石表面酸性和结构以提高目的产物选择性和催化剂稳定性方面,水热处理是最简便且有效的方法.为提高目的产物丙烯的选择性,最佳水热处理条件为:温度700℃,水热处理空速为 2 h^{-1} ,水热处理时间为1 h.

c. 磷改性HZSM-5经水热处理后与未改性HZSM-5相比,水热稳定性增加,并且丙烯的选择性提高.

参考文献:

- [1] 钱伯章.增产丙烯技术及其进展[J].石油炼制与化工,2001,32(11):19-23.
- [2] 魏飞,汤效平,周华群,等.增产丙烯技术研究进展[J].石油化工,2008,37(10):979-986.
- [3] 杨丽静,田松柏,田辉平.催化裂化多产丙烯催化剂研究进展[J].石化技术与应用,2006,24(4):319-322.

- [4] 李小明,宋芙蓉.催化裂解制烯烃的技术进展[J].石油化工,2002,31(7):569-573.
- [5] 柯明,汪燮卿,张凤美,等.高温水热处理后磷改性HZSM-5分子筛的结构变化[J].石油化工,2005,34(3):226-231.
- [6] Aedewuyi Y C, Klocke D J, Buchanan J S. Effect of high level addition of ZSM-5 to a fluid catalytic cracking(FCC) Re-USY catalyst[J]. Appl Cat A, 1995,131(1):121-131.
- [7] 王敏.轻汽油催化裂解多产丙烯催化剂制备与工艺研究[J].辽宁石油化工大学学报,2007,27(2):202-208.
- [8] Song Chun Shan. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel[J]. Catalysis Today,2003,86(1-4):211-263.
- [9] 施岩,柳璐,王莹光,等.还原条件对柴油加氢脱氮催化剂性能的影响[J].武汉工程大学学报,2010,32(1):26-29.

Study on new phosphorus modified catalyst of catalytic cracking for propylene

WANG Hai-yan¹, BAI Ying-zhi^{1,2}, WEI Min¹

(1. Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China; 2. China University of Petroleum, Dongying 257061, China)

Abstract: Using catalytic reforming of naphtha as raw material, and hydrothermal phosphorus modified HZSM-5 as a catalyst, modified hydrothermal treatment of catalytic cracking catalyst performance was carried out. ZSM-5 zeolite catalyst hydrothermally treated acid modulation can achieve the purpose of increased propylene production. The best catalyst modified conditions are as follows: steaming temperature 700 °C, the steam-treated time for 2 h, the steam-treated space velocity 1 h⁻¹. The results showed that the PZSM-5 after hydrothermal treatment, significantly improved the hydrothermal stability and activity of catalyst, and increased the selectivity of propylene.

Key words: propylene; SM-5 zeolite; phosphorus modification; hydrothermal treatment

本文编辑:张瑞

☆

(上接第 18 页)

Crystal structure and catalytic performance of one-dimensional chained $[(C_6H_5)_3SnOS(O)_2(C_6H_5)]_n$

DU Zhi-ping¹, YUAN Gang², WANG Fei¹, DU Jia-wen¹, LIU Liang¹

(1. Hubei Key Laboratory of Novel Reactor & Green Chemical Technology, Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Wuhan 430074, China; 2. Zhonghao Chengguang Research Institute of Chemical Industry, Zigong 64320, China)

Abstract: The organotin complex $[(C_6H_5)_3SnOS(O)_2(C_6H_5)]_n$ was synthesized by the reflux reaction of $(C_6H_5)_3SnOH$ with $(C_6H_5)_3SO_3H$ and determined by elemental analysis, IR and X-ray diffraction single crystal structure analysis. The results show that the crystal belongs to monoclinic, space group $P2_1/n$ with $a = 0.6890(1)$ nm, $b = 1.6371(3)$ nm, $c = 1.9376(2)$ nm, $\beta = 96.379(9)^\circ$, $V = 2.1720(6)$ nm³, $Z = 4$. The compound is a one-dimensional chained polymer by virtue of the bridging benzenesulfonate groups, and the tin atom is five-coordinated in a slightly distorted trigonal bipyramidal configuration. When it catalyzed the transesterification of dimethyl carbonate and phenol to diphenyl carbonate, it showed the very low catalytic activity due to the steric hindrance effect of the benzenesulfonate, and the conversion of dimethyl carbonate was only 7.2%.

Key words: triphenyltin sulfonate; crystal structure; transesterification; diphenyl carbonate