

文章编号: 1001-8719(2014)03-0408-07

# 小晶粒 ZSM-5 的表征、磷改性及其在多产丙烯 FCC 催化剂中的应用

柳召永<sup>1,2</sup>, 杨朝合<sup>1</sup>, 张忠东<sup>2</sup>, 张海涛<sup>2</sup>, 季东<sup>3</sup>, 谭争国<sup>2</sup>, 高雄厚<sup>2</sup>

(1. 中国石油大学 化学工程学院, 山东 青岛 266555; 2. 中国石油 兰州化工研究中心, 甘肃 兰州 730060;

3. 兰州理工大学 石油化工学院, 甘肃 兰州 730050)

**摘要:** ZSM-5 是催化裂化催化剂中的重要组分, 对于增加丙烯产率有显著作用。采用 XRD、SEM 和粒度分析 (SDP) 表征了常规(大晶粒)和小晶粒 2 种 ZSM-5 分子筛。对这 2 种 ZSM-5 分子筛进行磷改性, 并对它们进行水洗实验, 考察改性元素流失情况。以上述 2 种磷改性 ZSM-5 分子筛制备 FCC 催化剂, 采用磨损指数、固定流化床装置 (FFB) 等方法评价催化剂催化性能。结果表明, 小晶粒 ZSM-5 分子筛与常规 ZSM-5 分子筛相比, 相对结晶度高, 平均粒度显著小, 颗粒分散均匀, 条状物少。对小晶粒 ZSM-5 分子筛进行磷改性, 可以减少改性元素的流失, 进而大幅提高催化剂活性稳定性; 磷改性小晶粒 ZSM-5 分子筛在 800℃ 下水热处理 17 h, 结晶度保留率达到 97.6%。采用磷改性小晶粒 ZSM-5 分子筛制备 FCC 催化剂, 可以大大降低催化剂的磨损指数, 同时增加对丙烯的选择性, 提高丙烯产率。工业应用表明, 丙烯产率可以提高 0.74 百分点。

**关键词:** 晶粒大小; ZSM-5; 改性; 丙烯; 活性; FCC 催化剂; 磷

中图分类号: TQ17; TQ424.25 文献标识码: A doi: 10.3969/j.issn.1001-8719.2014.03.005

## Characterization, Phosphorus Modification of Small Particle ZSM-5 Zeolite and Its Application in the FCC Catalyst for Propylene Production

LIU Zhaoyong<sup>1,2</sup>, YANG Chaohe<sup>1</sup>, ZHANG Zhongdong<sup>2</sup>, ZHANG Haitao<sup>2</sup>, JI Dong<sup>3</sup>,  
TAN Zhengguo<sup>2</sup>, GAO Xionghou<sup>2</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, China University of Petroleum, Qingdao 266555, China;

2. Lanzhou Petrochemical Research Center, PetroChina, Lanzhou 730060, China; 3. College of Petroleum Chemistry,

Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

**Abstract:** ZSM-5 is the preferred catalyst or additive in petrochemical processing to increase the yield of propylene. The route ZSM-5 with large particle and the small particle ZSM-5 zeolites were characterized by XRD, SEM and particle size analysis (SDP). The two ZSM-5 samples were modified by phosphorous compound, then were water-washed to study the situation of phosphorous element loss. The attrite index and fixed fluidized bed unit were used to evaluate the catalytic performances of the catalysts containing route ZSM-5 and small particle ZSM-5. Results indicated that relative crystallinity of the small particle ZSM-5 was higher, its average particle size was lower and the particles dispersed more evenly, compared with the route ZSM-5. The phosphorous modification could reduce the phosphorous element loss in small particle ZSM-5, further the activity stability of the catalyst containing phosphorous modified small particle ZSM-5 could be enhanced. After the phosphorous modified small particle ZSM-5 was hydrothermally treated at 800℃ for 17 h,

收稿日期: 2013-5-17

基金项目: 中国石油天然气股份有限公司科技管理部项目(06-03A-02-01-01)资助

通讯联系人: 柳召永, 男, 工程师, 博士研究生, 从事催化裂化催化剂与工艺的研发工作; E-mail: lzy0539@126.com

its residual ratio of relative crystallinity was 97.6%. The attrite index of FCC catalyst was far lower as it containing the phosphorous modified small particle ZSM-5, instead of routine ZSM-5. More propylene selectivity and yield could be obtained in FCC process over the catalyst containing the phosphorous modified small particle ZSM-5. The results in a commercial RFCC unit showed that the yield of propylene increased by 0.74 percent point.

**Key words:** particle size; ZSM-5; modification; propylene; activity; FCC catalyst; phosphorus

ZSM-5 分子筛具有特殊的“Z”字型孔道结构,极好的热稳定性、酸稳定性,并具有良好的疏水性和水蒸气稳定性,已被广泛用作催化剂或催化剂载体。在 FCC 催化剂领域,由于 ZSM-5 分子筛对于增加丙烯产率、提高汽油辛烷值有显著作用,因而得到了更加广泛的应用。

随着聚丙烯等衍生物需求的迅速增长,对丙烯的需求也逐年增加<sup>[1]</sup>。为了获得经济效益,国内炼油厂普遍采用的方法是使用多产丙烯的 FCC 催化剂,通过 FCC 反应获得更多丙烯。ZSM-5 作为 FCC 催化剂中主要的增产丙烯组分,决定了增产丙烯催化剂的性能。其中,分子筛的孔结构、酸性及晶粒大小对催化剂性能的影响最为显著。目前,对分子筛的孔结构和酸性研究较多,而对晶粒大小的考察较少<sup>[2]</sup>。对磷改性 ZSM-5 分子筛的催化性能的研究发现,磷的引入抑制了 ZSM-5 分子筛骨架在水热条件下的脱铝作用,显著提高了分子筛的酸保留度,从而提高了其对 FCC 反应的催化活性和产物选择性;另外,磷的引入改变了 ZSM-5 分子筛上 B 酸和 L 酸的强度和相对量,使焦炭的前驱体易于脱附和扩散,减轻了聚结生焦作用<sup>[2-4]</sup>。

将改性元素引入分子筛,对分子筛改性的主要方法有浸渍、离子交换、机械混合等。然而,采用这些常规方法对分子筛进行改性后,分子筛中的改性组分在后续制备催化剂或进行水洗实验中会大量流失,使改性元素保留率明显下降,影响催化剂的稳定性和催化活性。

优良的催化裂化催化剂除了要具有活性高、选择性好等特点以外,还要具有一定的耐磨损机械强度。如果抗磨强度不好,就会在工业装置上增加跑损和增大剂耗,污染环境,严重时还会破坏催化剂在再生器稀相、密相中的合理分布,影响装置的正常运行<sup>[3-4]</sup>。与 Y 型分子筛相比,ZSM-5 分子筛的硅/铝比高很多,导致其表面的憎水性强于 Y 型分子筛,在裂化催化剂组分中对磨损指数的影响要远远大于其它组分。

笔者考察了 ZSM-5 改性方法,对 2 种不同形貌、晶粒大小的 ZSM-5 分子筛及用其制备的 FCC 催化剂进行了表征,考察了 ZSM-5 的粒度大小和磷改性对催化剂理化性能的影响,并将这 2 种催化剂应用于多产丙烯反应中,考察其催化性能,旨在阐述分子筛的晶粒大小对用其所制备的催化剂增产丙烯催化性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

常规 ZSM-5( $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)=25$ )和小晶粒 ZSM-5( $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)=25$ ),半成品,购于南开大学催化剂厂。 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ,化学纯,国药集团化学试剂有限公司产品。

### 1.2 常规 ZSM-5 分子筛的磷改性

#### 1.2.1 浸渍法

将常规 ZSM-5 分子筛于 540℃ 焙烧活化,然后将  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  溶液逐滴加入称量的 HZSM-5 中,浸渍 1 h,然后 120℃ 干燥,540℃ 焙烧 4 h,得到不同 P 质量分数的改性 ZSM-5 分子筛,记作 A-1 和 A-2。

#### 1.2.2 交换法

将常规 ZSM-5 分子筛于 540℃ 焙烧活化,然后加到一定量的  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  溶液中,80℃ 下搅拌,交换反应 2 h,于 120℃ 干燥,然后在 540℃ 下焙烧 4 h,得到不同 P 质量分数的改性 ZSM-5 分子筛,记作 B-1 和 B-2。

#### 1.2.3 机械混合法

将常规 ZSM-5 分子筛于 540℃ 焙烧活化,然后与一定量的  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  机械混合,在 540℃ 下焙烧 4 h,得到不同 P 质量分数的改性 ZSM-5 分子筛,记作 C-1 和 C-2。

### 1.3 小晶粒 ZSM-5 分子筛的交换法磷改性

称取一定量的小晶粒 ZSM-5 分子筛,于 540℃ 焙烧活化,然后加到一定量的含  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  溶液中,一定条件下进行改性处理。过滤后于 120℃ 干

燥, 550℃下焙烧 2 h, 得到不同 P 质量分数的改性 ZSM-5 分子筛, 记作 D-1、D-2 和 D-3。

#### 1.4 催化剂制备方法

先将催化剂功能组分与去离子水混合均匀, 经酸化、陈化, 得到催化剂基质。再向基质中加入黏结剂和分子筛浆液, 搅拌均匀, 喷雾干燥成型, 经固化、洗涤和干燥处理, 制成催化剂样品, 破碎过筛, 取 20~40 目颗粒催化剂进行反应性能评价。

#### 1.5 分析和评价方法

采用日本理学 ZSX primus 型 X 射线荧光光谱仪测定样品的元素组成。采用日本 Rigaku 公司 D/max-3C X 射线衍射仪测定样品的结晶度, 通过对 800℃、17 h 水热老化前后样品的相对结晶度变化评价其稳定性; 采用马尔文公司 Micro Plus 激光粒度仪测定样品的粒度, 测试范围 0.05~550 μm;

采用 MS-C 型磨损指数分析仪测定样品的磨损指数。

采用北京惠尔三吉公司 WF-2006 型微反评定装置评价催化剂的微反活性(MAT), 原料油为大港轻柴油。催化剂经 800℃、100%水蒸汽处理 17 h。催化剂装量 5 g, 反应温度 460℃, 反应时间 70 s, 剂/油比(催化剂与原料油的质量比)为 3。

采用中国石化洛阳石油化工工程公司 XGL-2 型固定流化床催化裂化试验装置评价催化剂的催化裂化反应性能, 原料油为兰州石油化工公司 3×10<sup>6</sup> t/a 催化裂化装置原料油, 其性质列于表 1。采用美国安捷伦 CP3000 型气相色谱仪分析裂化气组成, 采用 HP 公司 6890 型气相色谱分析汽油、柴油、重组组成, 应用模拟蒸馏软件计算。催化剂经 800℃、100%水蒸汽老化 10 h 后进行固定流化床反应, 反应温度 500℃、剂/油质量比 4、质量空速 15 h<sup>-1</sup>。

表 1 固定流化床评价催化剂用原料油性质

Table 1 Properties of feed in FFB unit evaluation for catalyst

| $\rho^{20}/$<br>(g·cm <sup>-3</sup> ) | $w$ (SARA)/% |          |       |            | $w$ (Metal)/(μg·g <sup>-1</sup> ) |      |      |      |      | $w_1^{1)}$ /<br>% | $w$ (Element)/% |       |      |      |
|---------------------------------------|--------------|----------|-------|------------|-----------------------------------|------|------|------|------|-------------------|-----------------|-------|------|------|
|                                       | Saturates    | Aromatic | Resin | Asphaltene | Ni                                | V    | Fe   | Na   | Cu   |                   | C               | H     | N    | S    |
| 0.901                                 | 63.5         | 25.8     | 10.7  | 0          | 7.46                              | 4.40 | 3.98 | 5.00 | 0.66 | 4.30              | 85.72           | 12.33 | 0.45 | 1.40 |

1) Conradson carbon

## 2 结果与讨论

### 2.1 小晶粒 ZSM-5 和常规 ZSM-5 分子筛的理化性质

小晶粒 ZSM-5 和常规 ZSM-5 分子筛的理化性质分析结果列于表 2。

表 2 小晶粒 ZSM-5 和常规 ZSM-5 分子筛的理化性质

Table 2 Physico-chemical characters of small particle ZSM-5 and routine ZSM-5

| Sample               | $w(\text{Na}_2\text{O})/$<br>% | Relative<br>crystallinity/% | $n(\text{SiO}_2)/$<br>$n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ |
|----------------------|--------------------------------|-----------------------------|--|
| Routine ZSM-5        | 0.06                           | 91                          | 28   |
| Small particle ZSM-5 | 0.08                           | 94                          | 25   |

由表 2 可见, 小晶粒 ZSM-5 与常规 ZSM-5 相比, Na<sub>2</sub>O 质量分数相近, 相对结晶度高。

图 1 为小晶粒 ZSM-5 和常规 ZSM-5 分子筛的 XRD 谱。由图 1 可见, 二者的特征衍射峰相同, 表明这 2 种 ZSM-5 的物相相近, 结晶完整, 几乎无杂质<sup>[5]</sup>。

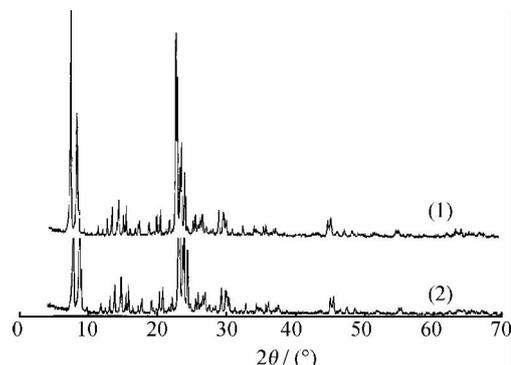


图 1 小晶粒 ZSM-5 和常规 ZSM-5 分子筛的 XRD 谱  
Fig. 1 XRD patterns of routine and small particle ZSM-5 zeolites

(1) Routine ZSM-5; (2) Small particle ZSM-5

图 2 为小晶粒 ZSM-5 和常规 ZSM-5 分子筛的 SEM 照片。由图 2 可见, 2 种分子筛晶粒平均直径分别为 5.48 μm 和 1.99 μm, 大小不同但晶粒形状相似。同时还可见, 小晶粒 ZSM-5 分散较为均匀, 其条状物变小, 平均粒度大幅度降低。

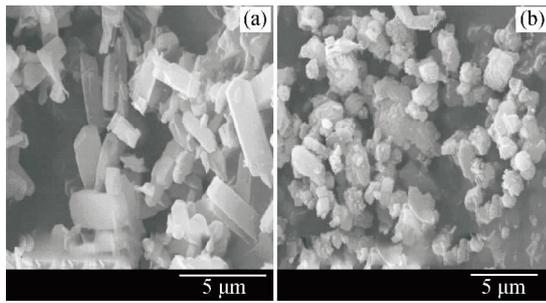


图 2 小晶粒 ZSM-5 和常规 ZSM-5 分子筛的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of routine and small particle ZSM-5 zeolites

(a) Routine ZSM-5; (b) Small particle ZSM-5

## 2.2 不同方法磷改性 ZSM-5 的表面性质和由其制备的催化剂的微反活性

不同方法磷改性 ZSM-5 样品的比表面积和由其制备的催化剂的微反活性列于表 3。由表 3 可知, 磷改性 ZSM-5 样品的比表面积随着其中 P 质量分数的增加均有所降低; 小晶粒 ZSM-5 磷改性样品 D1~D3 制备的催化剂比未经改性以及改性的常规 ZSM-5 制备的催化剂有较高的微反活性。

表 3 不同磷改性 ZSM-5 的比表面积和由其制备的催化剂的微反活性 (MAT)

Table 3 Specific surface area of various P modified ZSM-5 samples and MAT of their relative catalysts

| Sample | $w(\text{P})/\%$ | $S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ | MAT <sup>1)</sup> /% |
|--------|------------------|---|----------------------|
| HZSM-5 | —                | 336   | 20                   |
| A-1    | 1.58             | 297   | 33                   |
| A-2    | 2.17             | 294   | 33                   |
| B-1    | 0.55             | 319   | 33                   |
| B-2    | 1.02             | 317   | 34                   |
| C-1    | 1.54             | 297   | 27                   |
| C-2    | 2.11             | 298   | 26                   |
| D-1    | 0.95             | 321   | 39                   |
| D-2    | 1.21             | 316   | 40                   |
| D-3    | 2.08             | 307   | 41                   |

1) Temperature 800°C; Time 17 h

图 3 为磷改性小晶粒 ZSM-5 样品的 XRD 谱。由图 3 可见, 磷改性小晶粒 ZSM-5 样品完全为 MFI 结构, 无其它晶相生成, 与文献值完全吻合<sup>[6-7]</sup>。

## 2.3 磷改性 ZSM-5 分子筛改性元素水洗流失情况

表 4 为不同磷改性 ZSM-5 样品的磷元素水洗流

失结果。由表 4 可见, 磷改性的常规 ZSM-5 存在大量的磷流失问题, 且由其制备催化剂微活性能均有大幅度降低。然而磷改性的小晶粒 ZSM-5 样品通过 20 倍水洗后, 其中的磷含量没有明显降低, 且其相应催化剂均保持较高的微活性能。

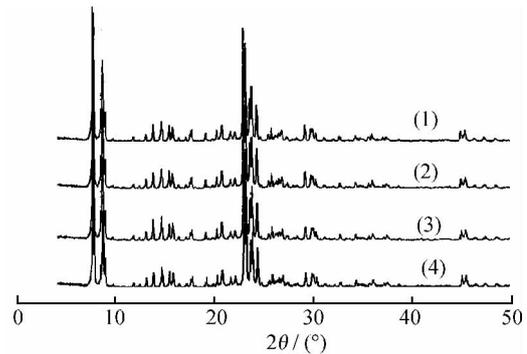


图 3 磷改性的小晶粒 ZSM-5 样品的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of P modified small particle ZSM-5 samples

(1) HZSM-5, (2) D-1, (3) D-2, (4) D-3

表 4 不同磷改性 ZSM-5 样品改性元素水洗流失考察结果

Table 4 Water washing results of various P modified ZSM-5 samples

| Sample | Water washing ratio | $w(\text{P})/\%$     |                     | MAT <sup>1)</sup> /% |
|--------|---------------------|----------------------|---------------------|----------------------|
|        |                     | Before water washing | After water washing |                      |
| A-1    | 5                   | 1.58                 | 0.21                | 22                   |
| A-2    | 5                   | 2.17                 | 0.24                | 23                   |
| B-1    | 5                   | 0.55                 | 0.12                | 21                   |
| B-2    | 5                   | 0.68                 | 0.17                | 22                   |
| C-1    | 5                   | 1.54                 | 0.13                | 22                   |
| C-2    | 5                   | 2.11                 | 0.15                | 22                   |
| D-1    | 20                  | 0.95                 | 0.88                | 40                   |
| D-2    | 20                  | 1.21                 | 1.18                | 40                   |
| D-3    | 20                  | 2.08                 | 2.11                | 39                   |

1) Temperature 800°C; Time 17 h

## 2.4 水热处理对磷改性 ZSM-5 分子筛结晶度的影响

表 5 为水热处理前后磷改性小晶粒 ZSM-5 样品的相对结晶度。由表 5 可见, 不同磷质量分数的小晶粒 ZSM-5 样品的相对结晶度在水热处理后有不同程度的降低, 但均比未改性样品有较高的相对结晶度保留率, 且相对结晶度保留率随着磷质量分数增加而升高。表明磷元素的引入抑制了 ZSM-5 骨架在水热条件下的脱铝作用, 从而显著提高了 ZSM-5 分

子筛的稳定性。

表 5 水热处理前后改性 ZSM-5 分子筛相对结晶度

Table 5 Relative crystallinity before and after hydrothermal deactivation

| Sample | $w(\text{P})/\%$ | Relative crystallinity/ $\%$ |       | Residual ratio<br>crystallinity <sup>1)</sup> /<br>$\%$ |
|--------|------------------|------------------------------|-------|---|
|        |                  | Before                       | After |   |
| HZSM-5 | Null             | 93                           | 82    | 88.2  |
| D-1    | 0.95             | 86                           | 82    | 95.3  |
| D-2    | 1.21             | 88                           | 82    | 93.2  |
| D-3    | 2.08             | 85                           | 83    | 97.6  |

1) (Relative crystallinity after hydrothermal deactivation/Relative crystallinity before hydrothermal deactivation) $\times 100\%$

## 2.5 磷改性小晶粒 ZSM-5 制备的催化剂的理化性质

表 6 为采用磷改性小晶粒 ZSM-5 分子筛制备的多产丙烯催化剂的理化性质,并列出了相应磷改性常规 ZSM-5 制备的催化剂的理化性质与之比较。

从表 6 可见,与磷改性常规 ZSM-5 制备的催化剂相比,采用磷改性小晶粒 ZSM-5 所制备的催化剂的比表面积大、磨损指数低,而化学组成、孔体积和微反活性相当。说明采用小晶粒 ZSM-5,可有效提高所制备催化剂的抗磨损性能,而其他理化性能基本保持不变,对多产丙烯催化剂的活性稳定性非常有利。

表 6 磷改性小晶粒 ZSM-5 制备的催化剂的理化性质

Table 6 Physico-chemical characters of catalysts containing P modified small particle ZSM-5

| Catalyst                        | $w(\text{Na}_2\text{O})/\%$ | $V_B/(\text{mL}\cdot\text{g}^{-1})$ | $S_{\text{BET}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$ | Attrition index/ $\%$ | MAT <sup>1)</sup> / $\%$ |
|---------------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|---|-----------------------|--------------------------|
| Containing small particle ZSM-5 | 0.09                        | 0.32                                | 313   | 1.3                   | 57                       |
| Containing routine ZSM-5        | 0.10                        | 0.31                                | 307   | 2.4                   | 56                       |

1) Temperature 800°C; Time 17 h

## 2.6 磷改性小晶粒 ZSM-5 制备的催化剂的催化性能

磷改性小晶粒 ZSM-5 制备的多产烯烃催化剂的催化裂化性能及产物分布列于表 7,同时列出相应磷改性常规 ZSM-5 制备的催化剂的相应结果。由

表 7 可见,与磷改性常规 ZSM-5 制备的催化剂相比,磷改性小晶粒 ZSM-5 制备的催化剂催化裂化产物中,液化气产率和丙烯产率略高,总液体产率、重油转化能力相近,同时汽油中芳烃质量分数较高。

表 7 磷改性小晶粒 ZSM-5 制备的催化剂的催化裂化性能及产物分布

Table 7 Catalytic cracking performance and product distribution of the catalysts containing P modified small particle ZSM-5

| Catalyst                        | $w(\text{Product})/\%$ |       |          |        |           |      | $y(\text{C}_3^-)/\%$ | $x/\%$ | $y^1)/\%$ |
|---------------------------------|------------------------|-------|----------|--------|-----------|------|----------------------|--------|-----------|
|                                 | Dry gas                | LPG   | Gasoline | Diesel | Heavy oil | Coke |                      |        |           |
| Containing small particle ZSM-5 | 2.53                   | 23.79 | 42.33    | 16.68  | 7.07      | 7.60 | 8.22                 | 76.25  | 82.79     |
| Containing routine ZSM-5        | 2.43                   | 23.37 | 43.07    | 16.54  | 7.09      | 7.50 | 8.14                 | 76.37  | 82.98     |

| Catalyst                        | $w(\text{PIONA})/\%$ |                    |        |           |           |
|---------------------------------|----------------------|--------------------|--------|-----------|-----------|
|                                 | <i>n</i> -Paraffin   | <i>i</i> -Paraffin | Olefin | Naphthene | Aromatics |
| Containing small particle ZSM-5 | 3.99                 | 33.39              | 25.72  | 9.26      | 27.64     |
| Containing routine ZSM-5        | 4.05                 | 36.22              | 27.43  | 8.74      | 23.56     |

1) Liquid yield

从表 7 可以看出,与磷改性常规 ZSM-5 制备的催化剂相比,磷改性小晶粒 ZSM-5 制备的催化剂所得丙烯的产率较高,相同条件下可增加 0.08 百分点,这可能是由于晶粒的减小,增加了分子筛的总表面积,使其与油气分子接触更加充分的缘故;同时,汽油中的烯烃含量降低。

## 2.7 磷改性小晶粒 ZSM-5 制备的催化剂工业应用结果

在 120 kt/a 两段提升管催化裂解多产丙烯兼顾生产汽油和柴油的装置(TMP)中<sup>[8-9]</sup>,采用磷改性小晶粒 ZSM-5 制备的催化剂,装置反应-再生系统的主要操作条件列于表 8。在装置进入正常运行状

态后,一段提升管采用混合 C<sub>4</sub> 与大庆常压渣油组合进料,二段提升管为回炼轻汽油、回炼油和回炼油浆组合进料。TMP 技术由于采用了轻、重原料组合

进料工艺,在提升管出口温度与两段提升管催化裂化技术相近的条件下,可使剂/油比大幅度提高,对于强化催化裂化反应、减少干气的生成具有重要的意义。

表 8 TMP 工业装置主要操作条件

Table 8 Main operation conditions of TMP commercial unit

| Temperature/°C |              |             | Residence time/s |              | Catalyst to feed oil mass ratio |              |
|----------------|--------------|-------------|------------------|--------------|---------------------------------|--------------|
| First riser    | Second riser | Regenerator | First riser      | Second riser | First riser                     | Second riser |
| 510            | 530          | 690         | 1.2              | 1.8          | 8                               | 18           |

对 TMP 装置进行标定,所得产物分布列于表 9。由表 9 可见,与含磷改性常规 ZSM-5 的催化剂相比,使用含磷改性小晶粒 ZSM-5 的催化剂时,

产物中丙烯产率、总液体产率增加,干气和焦炭的总产率降低。说明含小晶粒 ZSM-5 催化剂在多产丙烯、减少干气和焦炭生成方面具有优势。

表 9 磷改性小晶粒 ZSM-5 制备的催化剂的工业应用结果

Table 9 Commercial results of catalysts containing P modified small particle ZSM-5

| Catalyst                        | $w(\text{Product})/\%$ |       |          |        |           |      |      | $y(\text{C}_3)/\%$ | $y^{11})/\%$ |
|---------------------------------|------------------------|-------|----------|--------|-----------|------|------|--------------------|--------------|
|                                 | Dry gas                | LPG   | Gasoline | Diesel | Heavy oil | Coke | Loss |                    |              |
| Containing small particle ZSM-5 | 5.19                   | 37.34 | 28.82    | 16.79  | 2.56      | 8.80 | 0.50 | 20.38              | 82.95        |
| Containing routine ZSM-5        | 4.68                   | 34.50 | 33.72    | 13.37  | 3.37      | 9.89 | 0.47 | 19.64              | 81.59        |

1) Liquid yield

### 3 结 论

(1) 与常规 ZSM-5 分子筛相比,小晶粒 ZSM-5 分子筛的结晶完整、形貌规则,平均粒度小于 2  $\mu\text{m}$ 。

(2) P 改性小晶粒 ZSM-5 分子筛比未改性分子筛有较高的结晶度保留率,说明 P 元素引入抑制了 ZSM-5 骨架在水热条件下的脱铝作用,从而显著提高了其稳定性。采用 P 改性小晶粒 ZSM-5 制备的催化剂比未经改性以及 P 改性的常规 ZSM-5 制备的催化剂有较高的微反活性,这是由于前者的 P 元素流失现象比后者减少的结果。

(3) P 改性小晶粒 ZSM-5 分子筛应用于多产丙烯催化剂,能够降低催化剂的磨损指数,提高丙烯选择性,在多产丙烯催化剂及其助剂中有广阔的应用前景。

#### 参 考 文 献

[1] 刘晓玲,王艳,王旭金,等.高硅 ZSM-5 分子筛介孔化及其催化裂解性能[J].石油学报(石油加工),2012,28(增刊1):26-31.(LIU Xiaoling, WANG Yan,

WANG Xujin, et al. Preparation of hierarchical high-silica ZSM-5 zeolites by desilication and their performance of catalytic cracking [J]. Acta Petrolei Sinica(Petroleum Processing Section), 2012, 28(Suppl 1): 26-31.)

[2] 毛东森,郭强胜,卢冠忠.分子筛晶粒大小及磷改性对 ZSM-5 催化甲醇转化制丙烯的影响[J].石油学报(石油加工),2009,25(4):503-508.(MAO Dongsen, GUO Qiangsheng, LU Guanzhong. Effects of crystal size and phosphorus modification of ZSM-5 zeolite on its catalytic performance in the conversion of methanol to propylene [J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2009, 25(4): 503-508.)

[3] 龙立华,万焱波,伏再辉,等.磷改性 ZSM-5 沸石的催化裂化性能[J].工业催化,2004,12(5):11-15.(LONG Lihua, WANG Yanbo, FU Zaihui, et al. Catalytic cracking behaviors of ZSM-5 zeolites modified by phosphorus [J]. Industrial Catalysis, 2004, 12(5): 11-15.)

[4] 季东,张海涛,谭争国,等.化学元素改性 ZSM-5 分子筛提高活性稳定性研究[C]//洛阳:第十五届全国分子筛学术大会.2009.

[5] ARGAUER R J, LANDOH G R, CRYSTALLINE Z, et al. ZSM-5 and method of preparing the same: US,

- 3702886 [P]. 1972.
- [6] CORMA A, MELO F V, SAUVANAUD L, et al. Light cracked naphtha processing: Controlling chemistry for maximum propylene production [J]. Catalysis Today, 2005, 107-108: 699-706.
- [7] LIU Conghua, DENG Youquan, PAN Yuanqing, et al. Effect of ZSM-5 on the aromatization performance in cracking catalyst[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2004, 215(1-2): 195-199.
- [8] 柳召永, 张忠东, 高雄厚, 等. 两段提升管催化裂解多产丙烯专用催化剂 LCC-300 的工业应用[J]. 石油炼制与化工, 2011, 42(9): 47-50. (LIU Zhaoyong, ZHANG Zhongdong, GAO Xionghou, et al. Industrial application of LCC-300 catalyst for enhancing propylene yield in two-stage riser catalytic pyrolysis of heavy oil [J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2011, 42(9): 47-50.)
- [9] 李春义, 袁起民, 陈小博, 等. 两段提升管催化裂解多产丙烯研究[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2007, 31(1): 118-121. (LI Chunyi, YUAN Qimin, CHEN Xiaobo, et al. Maximizing yield of propylene by two-stage riser catalytic pyrolysis of heavy oil [J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2007, 31(1): 118-121.)

## 《石油学报(石油加工)》征订启事

《石油学报(石油加工)》是由中国科学技术协会主管、中国石油学会主办、中国石化石油化工科学研究院承办的学术刊物,是中文核心期刊、Ei 核心期刊。

本刊主要刊登有关原油的性质与组成、石油加工和石油化工工艺、炼油化工催化剂、燃料和石油化学品及助剂、化学工程、反应动力学、系统工程、环保、油品分析等方面的基础理论和应用研究论文及研究结果的综合述评;优先报道这些方面的最新成果。

本刊刊载的各类基金资助项目的论文达 70% 以上。每期均有若干论文被国外、国内许多重要检索性刊物所收录,如 Ei Compendex、CA、API、AJ、Scopus、《中国学术期刊文摘》、《中国石油文摘》、《中国化学化工文摘》、《中国科技论文统计与分析数据库》等。本刊首批入选中国学术期刊(光盘版),并已通过中国期刊网(www.chinajournal.net.cn)及万方数据库实现全文上网。

本刊为双月刊,大 16 开本,国内外公开发行,逢双月末出版,单价 15.00 元,全年共 6 期,定价 90.00 元。国内统一刊号为 CN11-2129/TE,国际标准刊号为 ISSN1001-8719,国内邮发代号为 82-332,国外发行代号为 BM845,全国各地邮局均可订阅,漏订者可到编辑部补订。

主编:汪燮卿 执行主编:李才英 副主编:冯薇荪 胡晓春

编辑部地址:北京市学院路 18 号 邮编:100083 电话:010-62310752; 010-82368282

E-mail: syxb8282\_ripp@sinopec.com; syxb8282@163.com

网址: www.syxbsyjc.com