

铈对 FCC 催化剂上镍的脱氢活性 钝化机理的研究*

程爱珠

陈宜俚

张勤堂

马振东

(郑州工学院)

(洛阳石油炼制所)

摘 要: 利用红外光谱法、差热分析等测试手段,对石油催化裂解中的共 $Y-15FCC$ 催化剂在镍沉积前后,及再经 Sb 钝化剂处理后的催化剂分别进行了分析考察。由红外光谱对催化剂骨架测定,及用吡啶作探针的酸中心测定,发现镍、铈基本上不破坏催化剂的骨架及酸中心。由 DTA 图可看到,空白催化剂在 $200^{\circ}\text{C} \sim 1200^{\circ}\text{C}$ 无任何吸热或放热峰出现。但当镍沉积后,在 810°C 附近有一放热峰,说明在高温下镍与分子筛有较强的相互作用,估计有 $NiAl_2O_4$ 生成。当催化剂上有镍及铈沉积后,在 530°C 、 600°C 、 680°C 等处有吸热峰,说明有共熔物及 $NiSb_2$ 、 Ni_3Sb 合金生成,这可能是铈钝化剂对镍脱氢产生钝化作用的原因。

关键词: 钝化,催化,红外光谱,差热分析,铈,镍

在石油催化裂化过程中,由于石油中的金属镍不断地沉积在 FCC 催化剂上,增加了催化剂的脱氢生焦功能,使裂化产物中氢含量和焦碳增加,汽油产量下降。为此在七十年代 phillips petroleum CO 在石油催化裂化过程中采用了加入铈化合物来抑制镍的脱氢功能,称为铈钝化剂。并在石油加工工业上推广和应用,工业效果显著,从而引起人们的关注和研究,但迄今所发表的论文及专利报导,多局限于加入铈钝化剂的工业效果,而对于钝化剂与金属镍的相互作用即对钝化机理的深入研究较少。

已报导的文献多数认为石油中的镍没有破坏催化剂的骨架及活性中心,但至今尚未见到实验验证。在本文中我们利用红外光谱法对催化剂的骨架及活性中心进行了考察。

铈为什么能起到钝化镍脱氢活性的作用,大多数文献认为是因为铈和镍生成合金,从而抑制了 Ni 的脱氢生焦机能,但多限于推测。高滋等人用 XRD 验证了可能生成镍铈合金。本文用差热分析方法,从 DTA 图中可以看到镍与铈的相变情况,对照 $Ni-Sb$ 合金状态图,验证了镍与铈可形成合金的结论,并且从理论上解释了 Sb 钝化 Ni 的原因。

在实验中采用的是工业平衡催化剂。同时铈钝化剂也是国产的,这样取得的结果与实际情况更符合。

* 收稿日期: 1989.08.22

1 实验部分

1.1 样品的制备:

1号样品: 新鲜催化剂是长岭炼油厂催化剂分厂生产的共 Y-15 分子筛裂化催化剂, 其化学组成见表 1, 标记为 1[#]。

表 1 共 Y-15 催化剂化学组成 (W)%

Al_2O_3	Na_2O	Fe_2O_3	SO_4^{2-}	烧 失 量
28.7	0.13	0.13	2.40	>15.0

2号样品: 石家庄平衡催化剂, 石家庄炼油厂用 1号样品达到平衡时的催化剂。分析测得分子筛上沉积的 Ni 量为 11930PPm。标记为 2[#]。

3号样品: 在 2号样品上沉积 Sb, 分析含 Ni: 11930PPm; Sb: 7806PPm。其沉积的方法是将样品浸渍在含铈的环己烷溶液, 待溶剂在室温下全部挥发完毕后, 放入马福炉于 700℃ 下焙烧, 冷却后取出即得 3号样品, 标记为 3[#]。

实验所用钝化剂是上海试验四厂生产的二异丙基二硫代磷酸铈($\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_2\text{PS}_2$)Sb, 含铈量大于或等于 15%, 其理化性质见表 2。

表 2 铈剂的理化性质

颜 色	熔 点	热分解温度
橙黄色	79~80℃	180~205℃

1.2 实验仪器、设备及操作

1.2.1 红外光谱法:

本实验用 Perkin-Elmer983 红外光谱仪进行光谱分析。

(1)、分别取 1[#]、2[#]、3[#]样品与 KBr 混合压片成型。以 KBr 作参比, 测得 IR 图谱如图 1 所示。

(2)、样品压片后先在 $6.7 \times 10^{-3}\text{Pa}$, 573K 下脱附 2 小时, 以除去表面上吸附的杂质及有机污染物。然后降至室温吸附吡啶, 再升温到 423K, 在 $7.2 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 下抽气 2 小时, 以除样品上物理吸附的吡啶和氢键吡啶。最后降至室温, 记录 1700~1400 cm^{-1} 区的 IR 图谱如图 2 所示。

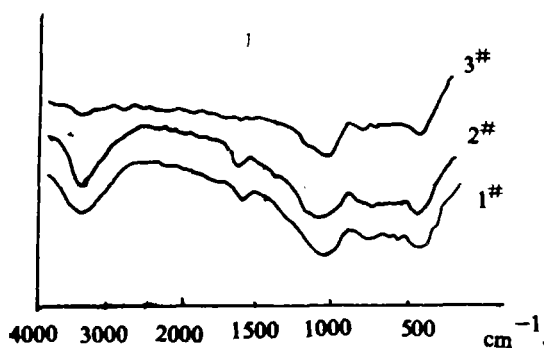


图 1 样品的 IR 谱图

1.2.2 差热分析:

用日本 D.PeratorX₁ 差热分析仪进行分析。Rate: 10DcG/min, 分别对 1[#]、2[#]、3[#] 样品进行检验, 结果得图 3。

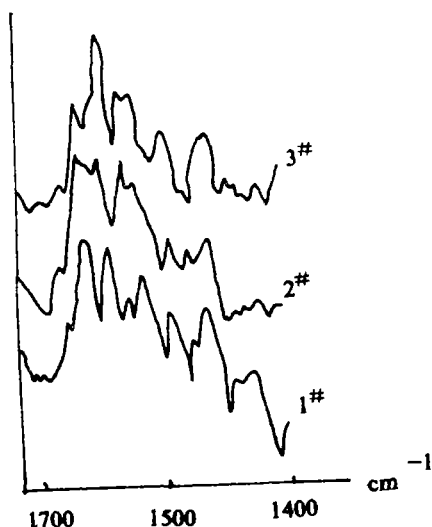


图 2 吡啶吸附的 IR 谱图

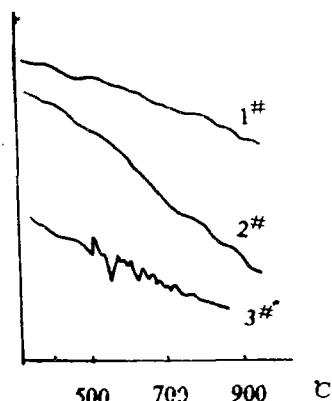


图 3 样品的 DTA 图

2 结果与讨论

2.1 一定量的 Ni、Sb 沉积对分子筛骨架的影响:

由 IR 谱图 1 中看出在 1300cm^{-1} 以下获得分子筛骨架振转吸收峰。三个样品都出现 1090cm^{-1} 的 T-O-T (T 为 Si 或 Al) 键的反对称伸缩振动。 800cm^{-1} 的 T-O 键的对称伸缩振动, 465cm^{-1} 的 T-O 键的变角振动的吸收峰, 峰位置基本相同, 只是强度略有减弱。对比三个图较明显的变化是 3600cm^{-1} 的 OH 伸缩振动峰及其在 1640cm^{-1} 的弯曲振动峰在沉积 Sb 后急剧减弱, 几乎消失。这说明 Sb 沉积在 OH 基位置上的几率较大。 3600cm^{-1} 羟基是铝阳离子羟基, 是造成催化剂积炭的主要因素。而 Sb 的加入有效的减少了铝阳离子羟基, 这是铈钝化剂减少积炭的原因之一。但从 IR 谱图可见 Sb、Ni 均未对分子筛的骨架起到畸变破坏作用。

2.2 Ni 及 Ni-Sb 的沉积对催化剂活性中心的影响及对催化裂化活性的影响

利用红外光谱对于催化剂表面性质的研究, 其中最有效和广泛采用的是研究吸附在催化剂表面上所谓“探针分子”的红外光谱。利用吡啶作为吸附质, 当吡啶分子吸附在 L 酸中心时, 是通过氮的孤对电子配位到 L 酸中心上, 形成吡啶络合物, 其红外吸收光谱在 $1400\sim 1465\text{cm}^{-1}$ 之间出现 L 酸的特征吸收峰。当吡啶吸附在 B 酸中心上时, 由 B 酸中心提供质子形成吡啶离子其红外光谱在 1540cm^{-1} 附近出现 B 酸的特征吸收峰。本实验中应用该方法测定了共 Y-15 FCC 在镍及镍-铈沉积前后的表面酸性。由所得图 2 可见 1#、2#、3#样品在 1450cm^{-1} 处出现的 L 酸中心特征峰位、及在 1540cm^{-1} 附近出现的 B 酸中心特征峰位基本一致。说明 Ni 的沉积及加 Sb 钝化剂后, 共 Y-15 FCC 不会因 Ni、Sb 的沉积使酸中心受到较大的波动干扰。

从差热分析所得到 2#样品的 DTA 图看出, 当 Ni 沉积在共 Y-15 FCC 催化剂上

时, 在 810℃ 有放热峰出现, 而空白催化剂在此温度范围并无吸热、放热峰出现, 但由讨论 1 知 Ni 并未破坏分子筛的骨架, 故只有在较高温度时 Ni 与分子筛才有可能发生较强的相互作用, 对照文献[5]估计可能有新的物相 NiAl_2O_4 出现。

用动态吸附法测得比表面, $1^\#$: $120\text{m}^2\text{g}^{-1}$; $2^\#$: $67\text{m}^2\text{g}^{-1}$; $3^\#$: $45\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 。由此可见 Ni 吸附在催化剂表面上, 而 Sb 有一部分占据了催化剂的表面, 一部分 Sb 与 Ni 相互作用呈合金 (见讨论 3) 使 Ni 在较低温度下呈 Ni^{2+} 价态, 从而提高了催化剂活性, 降低了氢含量, 但过多的 Sb 负载将会阻碍原料气接近催化剂活性中心, 而降低催化剂的裂化活性。由此知 Sb 量有一最佳值, 此值将达到最佳钝化效果。这与催化剂活性评价是一致的。见表 3。

催化剂用量 5g, 床层温度 500℃, 原料油为任邱直馏柴油。

表 3 平衡催化剂评价数据

编号	Ni 含量 Ppm	Sb 含量 Ppm	汽油产率 W%	氢气产率 W%	焦碳产率 W%
1	11141	0	50.196	0.397	2.819
2	11141	3000	53.491	0.297	2.277
3	11141	6000	52.076	0.176	1.633
4	11141	9000	48.623	0.104	1.407
5	11141	12000	46.076	0.089	1.207

此试验结果与上述分析基本一致, 总活性变化不大, 当沉积 Ni 的量相同时, 随着 Sb 含量的增加, 汽油产率先上升后下降, 氢气、焦碳产率明显降低。前者说明 Sb 的量有一极限值, 超过此极限值催化剂活性将下降, 这是由于 Ni、Sb 占据催化剂的表面起了主要作用。故应根据具体的工业装置, 试验找出最小的 Sb 浓度, 达到最大的钝化效果。后者则体现了铈对镍脱氢活性所起的钝化作用。

2.3 Ni 与 Sb 有新相生成——Sb 对 Ni 脱氢活性钝化作用的机理

由差热分析 DTA 谱图可见: 1 号空白催化剂在 200~1200℃ 无吸热、放热峰, 说明分子筛的热稳定性很好, 在此温度范围分子筛的结构未发生变化。

对 $3^\#$ 样品, 当 Ni、Sb 均沉积时, DTA 图在 470℃ 有一放热峰, 在 530℃, 600℃, 630℃, 670℃~690℃ 有吸热峰, 对照 Ni-Sb 合金状态图^[7] 分析如下:

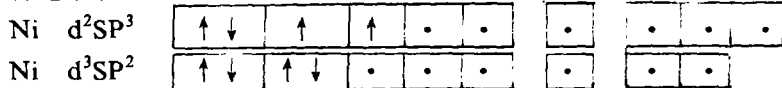
- ① Sb 的熔点为 630℃, 故 630℃ 的吸热峰为 Sb 的相变 $S \rightarrow l$ 吸热峰。
- ② 在 470℃ 有一晶型转变由 $\alpha'(\text{Ni})$ 转变为 $\alpha(\text{Ni})$ 相态, 故出现一放热峰。
- ③ 在 530℃ 为 β 相固熔体与 Sb-Ni 化合物的一个最低共熔点, 故在此出现一吸热峰。
- ④ 613℃ 为 NiSb_2 介稳化合物的分解温度, 故 600℃ 有一吸热峰。
- ⑤ 680℃ 为 Ni_4Sb 介稳化合物的分解温度。在 DTA 图上出现 670℃~690℃ 的吸热峰。

由此可见 Sb 钝化剂与沉积镍发生相互作用有可能生成共熔物, 及 NiSb_2 、 Ni_4Sb 等金属间化合物, 这些新物相的发现可以解释 Sb 钝化剂对镍脱氢产生钝化作用的原因。

Ni 是一个有效的加氢、脱氢催化剂。它的化学性质和原子的 d 轨道紧密地联系着。

Ni 原子的电子组态是 $3d^84s^2$, 共十个电子, 其中六个参加金属键, 剩下四个电子称未结合电子。金属表面原子和体相中的原子不同, 表面原子周围的原子数比体相少, 当气体运动到金属表面附近时, 表面原子可以利用基本上没有参与金属键的杂化轨道的电子, 亦称悬空键, 或未结合电子和被吸附分子形成吸附键。从形成吸附键电子云重叠的大小看, 未结合电子重叠的少, 而悬空键电子重叠的多, 因此前者形成的吸附键较弱, 而后者形成的吸附键较强。

Ni 原子的原子轨道进行杂化, 根据磁化率测定 Ni 有两种杂化, d^2sp^3 和 d^3sp^2 , 对应两种电子状态:



符号[↑]表示未结合电子;

[·]表示悬空键电子。

故当 Ni 沉积在共 Y-15 催化剂上时, Ni 表面的悬空键电子吸附原料气体而起脱氢作用。而当加入 Sb 钝化剂时, Sb 的电子组态 $5s^25p^3$ 根据能级相近及对称性原理, 三个 P 电子相对于 H 的 S 电子更易与悬空键电子成键, 形成金属间化合物: $NiSb_2$, Ni_4Sb 等, 这样悬空键电子就不参予或少参予对原料气体的吸附。从而 Ni 的脱氢催化作用被 Sb 所钝化。

除锑钝化剂外, 其它钝化剂的研究工作国外近来开展较多。据文献报导有二十余种元素可作钝化剂, 根据推测凡能与 Ni 的杂化轨道电子相互作用, 抑制 Ni 原子的 d 电子与原料气体吸附都可作为钝化剂如 Sn, B 等, 事实表明文献报导的二十余种元素都可作钝化剂皆有该性质。这就为今后选择钝化剂提供了理论依据。

3 结 论

本文通过 IR 光谱分析和 DTA 分析等方法, 证实了 Ni 及 Sb 对共 Y-15 分子筛的骨架及活性中心基本没有破坏扭曲作用, 并证实了 Sb 钝化剂与催化剂上的沉积 Ni 生成合金, 从而解释 Sb 钝化剂产生钝化作用的原因。为钝化剂的选择初步提供了理论指导。

致谢: 本课题是在刘大壮教授指导下完成的。同时还得到南京大学化学系董家禄副教授和洛阳石化公司炼制所邓先梁高级工程师的大力帮助。在此表示衷心的感谢。

参 考 文 献

- (1) A.Revew. Applied catalyst. 1985, 15, 197
- (2) Jute.A.Rabo. Zeolite chemistry catalysis ACS Mono graph 171
- (3) Corma & wojcischowski. The chemistry of catalytic cracking catal Rey. 1985, 27, 29
- (4) S.Tars. Applied catalyst. 1984, 9: 317-325
- (5) 高滋等. 石油学报. 1987, 3(3): 64

(6) 李再婷等. 石油炼制. 1985, 3: 15

(7) 虞贡齐等编. 三元合金状态图集. 上海科技出版社出版

Study On Mechanism of Passivation of Dehydrogenation Activity of Nickel On FCC Catalyst By Passivation Agent Containing Antimony

Cheng Aizhu Zhen Yiliang Zhang Qingtang

(ZhengZhou Institute of Technology)

Ma Zhendong

(Luoyang Shiyu Lian Zhisuo)

Abstract: The FCC (Flow cracking catalyst) (zeolite-Y-15) before and after deposition of nickel and after deposition of the nickel and antimony has been studied by means of IR spectroscopy and DTA method. The IR spectra demonstrate that the framework construction and acid site of catalyst are almost not destroyed by deposition of nickel and antimony.

DTA results show that there is not any endothermic or exothermic peak for the blank catalyst from 200℃ to 1200℃. After deposition of nickel DTA show exothermic peak near 810℃ and a endothermic peak near 960℃. Which indicate that there is strong interaction between nickel and catalyst. It seems that NiAl_2O_4 is from. After deposition of nickel and antimony endothermic peak occur near 530℃ 600℃ and 680℃. This shows that eutectic mixture alloy NiSb_2 and Ni_4Sb form. Which can interpret the passivation of dehydrogenation activity of nickel by antimony.

Keywords: passivation, catalysis, IR, DTA, nickel, antimony