

• 研究简报 •

FCC 催化剂氢气还原活化脱镍研究

李春义* 袁起民 田 华
沙有鑫 山红红 杨朝合

(中国石油大学(华东)化学化工学院 重质油国家重点实验室 东营 257061)

摘要 我国的 FCC 催化剂在使用中镍污染较为严重, 镍不仅会破坏催化剂的结构, 而且还会影响反应产物的分布, 增加企业的生产成本. 本研究提出了氢气还原活化+稀硝酸洗涤的脱镍新方法, 具有良好的效果. 镍在 FCC 催化剂上以 NiAl_2O_4 和 Ni_2SiO_4 的形式存在, 这些物种在 700 °C 以下就可以被氢气还原, 并且随着温度的升高, 不仅催化剂表面的镍能够被还原, 而且催化剂体相中的镍也可以迁移到表面从而被还原, 但这种迁移受到平衡的限制. 还原后生成的金属镍可以溶于稀硝酸, 因而可以洗涤除去. 在适宜的条件下, 经过一次还原+酸洗处理, 脱镍率可达到 50% 以上; 经过两次处理, 脱镍率可达 75% 以上. 脱镍后催化剂的微反活性可以得到大幅度提高.

关键词 FCC 催化剂; 氢气; 还原; 稀硝酸; 脱镍

Removal of Ni on FCC Catalyst Reduced by Hydrogen

LI, Chun-Yi* YUAN, Qi-Min TIAN, Hua
SHA, You-Xin SHAN, Hong-Hong YANG, Chao-He

(State Key Laboratory of Heavy Oil, College of Chemistry and Chemical Engineering,
Petroleum University of China, Dongying 257061)

Abstract Ni deposited on the FCC catalyst could not only destroy the structure of the catalyst, but also deteriorate the product distribution. Almost all the Ni on the catalyst existed in the forms of NiAl_2O_4 and Ni_2SiO_4 , which can be reduced by H_2 even below 700 °C. Here a new Ni-removal procedure, reducing activation by H_2 plus washing by dilute nitric acid was suggested. If the catalyst containing 2.13 wt% Ni was treated only once under appropriate conditions, then more than 50% Ni could be removed, and the micro-activity of the catalyst improved markedly. At high temperature, the Ni species in the bulk of the catalyst moved out to the surface during reducing, but the movement might be limited by equilibriums, so repeat of the treating steps was helpful to Ni-removal.

Keywords FCC catalyst; hydrogen, reduction; dilute nitric acid; nickel removal

FCC 是炼油厂的核心过程, 担负着以重油、渣油为原料生产汽油、柴油和液化气的重任. 就我国原油总体而言, 镍含量较高, FCC 原料一般未经加氢, 因而催化剂镍污染较为严重. 沉积在催化剂上的镍不仅会影响反应产物的分布, 导致干气、焦炭产率升高; 而且其本身还可以与催化剂中的活性组分发生固相反应, 破坏催化

剂的结构, 导致催化剂置换率偏高. 开发 FCC 催化剂脱镍技术, 延长催化剂的使用周期, 是降低 FCC 过程成本和减少废 FCC 催化剂处理量的最佳途径.

早在二十世纪五、六十年代就出现了 Demet 系列 FCC 催化剂脱镍技术^[1~8]. 该系列技术经过 H_2S 硫化、 Cl_2 氯化或空气氧化后, 将催化剂上的镍转化成氯化物

* E-mail: chyli@hpu.edu.cn; Tel: 0546-8396513.

Received November 11, 2004; revised January 14, 2005; accepted March 14, 2005.

中国石油化工股份有限公司(No. 103053)资助项目.

或氧化物,然后用水或稀酸洗去.催化剂上的镍 80%~100%都是以 NiAl_2O_4 尖晶石的形式存在的^[9], H_2S 硫化主要目的是将惰性的 NiAl_2O_4 中的镍转化成镍的硫化物,该物种在后续的氯化过程中可以转化成溶于水的镍的氯化物,或经空气氧化成可溶于稀酸的 NiO . Demet 技术脱镍效果非常理想,镍脱除率最高可达 86%;但苛刻的处理条件、复杂的处理过程、高毒性和腐蚀性气体的使用等都严重制约了该技术的推广.

针对 Demet 技术的缺点,有人提出了用柠檬酸等螯合剂与镍反应,生成螯合物,然后用水洗涤,将镍从催化剂上脱下来的方法^[10,11].这种方法处理条件温和,但镍脱除率很低.也有人提出让镍与 CO 反应生成挥发性的羰基镍的羰基化法^[4],但羰基化反应进行得很慢,镍的实际脱除率也很低.

开发工艺流程简单、操作方便而又能大幅度脱除金属镍的工艺,是我们面临的一项重要课题.既然 FCC 催化剂上镍以 NiAl_2O_4 尖晶石这种十分稳定的形态存在,那么要想有效地进行脱镍,必须采取措施将 NiAl_2O_4 尖晶石中的镍转化成便于脱除的形式.金属镍易溶于稀硝酸,如果能将 NiAl_2O_4 中的镍用氢气还原,就可以经过简单的酸洗将其脱除.为此,本文进行了氢气还原活化脱镍的探索.

1 实验

实验中所用的 FCC 催化剂取自中国石油股份有限公司大港石化分公司,为磁分离出来的镍含量为 2.13 wt% 的 LBO-16 型催化剂.催化剂的还原在常压、流动的氢气气氛中进行,催化剂在反应器中的装量为 25 g,氢气的流量为 15 mL/min.还原后的催化剂用 0.5 wt% 的稀硝酸在催化剂/硝酸溶液质量比为 6、温度为 70 °C 的条件下洗涤 3 次,每次 30 min.酸洗后的催化剂经抽滤,在 500 °C 焙烧 3 h,然后用 WYX-401 原子吸收分光光度计测定镍含量.催化剂的微反活性按照 ASTM D3907-80 标准试验方法采用标准柴油在固定床微反装置上测定,催化剂装量为 5 g,进油量为 1.56 g,反应温度为 460 °C,质量空速 16 h^{-1} ,微反活性根据下式计算,

$$M_A = 100 - m_L \frac{100 - C_G}{m_F}$$

其中 M_A , m_F , m_L 和 C_G 分别表示微反活性、进油量、反应后收集到的液体产物的量和液体产物模拟蒸馏测定的汽油组分所占的百分数.催化剂样品的 XPS 表征在清华大学分析中心的 PHI-5300/ESCA 能谱仪上进行,采用扫描型 Ar^+ 枪溅射,能量为 3.0 kV,发射电流为 25 mA.在 Nicolet Nexus 上采用吡啶吸附漫反射法测定酸

性.催化剂样品的 XRD 表征在日本理学 D/M AX-III A 型 X 射线粉末衍射仪上进行,分析条件为: $\text{Cu K}\alpha$ 线 (0.154 nm),管压 30 kV,管流 35 mA. BET 表面积用 ASAP2010 测定.

2 结果与讨论

根据 Petti 等^[9]的观点,镍主要存在于 FCC 催化剂的表面上,以 NiO , NiAl_2O_4 和 Ni_2SiO_4 三种形态存在.这三种化合物的量因催化剂的不同而不同,但总的来看, NiO 的量较少,一般在 20% 以下.本研究中的未经处理的催化剂样品的能谱分析结果表明(图 1a),该催化剂上的镍是以 NiAl_2O_4 (857.4 eV) 和/或 Ni_2SiO_4 (856.1 eV) 的形式存在的,两者因为过于接近而难以分辨.但可以肯定的是,由于镍与铝之间在典型的 FCC 再生条件下 (700 °C 左右) 较容易形成 NiAl_2O_4 尖晶石结构,而镍与硅之间形成 Ni_2SiO_4 需要更高的温度或较长的时间,因而催化剂上必定存在着 NiAl_2O_4 尖晶石.此外,该催化剂上基本上没有 NiO (854.3 eV),或者其含量非常低.样品不经过还原,直接进行酸洗,几乎没有任何脱镍效果,这不仅说明了催化剂表面基本上没有可溶于稀硝酸的 NiO 或含量非常低,还说明了无论是 NiAl_2O_4 还是 Ni_2SiO_4 ,都不溶于稀硝酸.

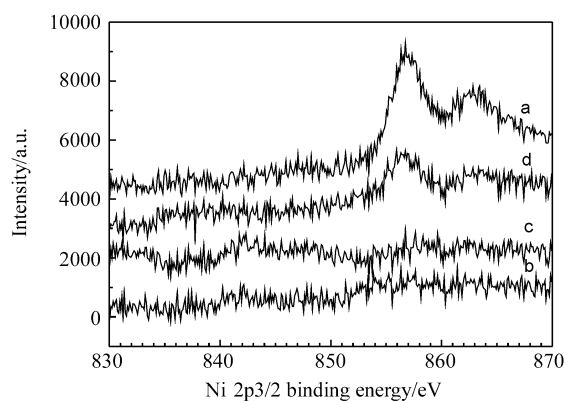


图1 Ni 2p_{3/2}的XPS谱图

Figure 1 XPS (Ni 2p_{3/2}) profiles of the catalyst

a—without any treatment; b—reduced by H_2 at 800 °C; c—reduced and washed by acid; d—reduced, washed and calcined

这样,本研究的关键在于 NiAl_2O_4 和 Ni_2SiO_4 能否在不太高的温度下被还原. Bolt 等^[12]的研究表明, NiO 在 300 °C 左右就可以被 H_2 彻底还原,而 NiAl_2O_4 尖晶石的还原则要困难得多,需要在接近 900 °C 的条件下才能开始还原反应.如果 FCC 催化剂上的 NiAl_2O_4 也需要在如此高的温度条件下才能被还原,那么本研究显然是没有任何意义的;因为在这样高的温度下催化剂会被完全破

坏.

值得庆幸的是, FCC 催化剂上的 NiAl_2O_4 似乎并不象文献报道的那样难以还原. 将该催化剂在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 、纯 H_2 气氛中还原 6 h, 然后进行 XPS 分析, 结果在 $854\sim 860\text{ eV}$ 范围内的峰几乎完全消失(图 1b), 但也没有出现金属镍的峰(852.7 eV). 催化剂表面新还原出来的金属镍的吸附能力很强, 在样品进行 XPS 分析的过程中, 不可避免地会与空气接触, 从而吸附了空气中的氧和二氧化碳. XPS 是表面敏感技术, 金属镍对这些物种的强吸附, 严重干扰了金属镍的测定, 加之催化剂表面镍的量很低, 致使 XPS 测定没有检测到金属镍的峰. 因而, 图 1b 中 $854\sim 860\text{ eV}$ 范围内的峰的消失, 意味着催化剂表面的镍物种可能已经被还原.

还原后的催化剂样品用 0.5% 的 HNO_3 溶液洗涤 3 次, 第一次过滤出来的溶液的颜色是较深的绿色, 原子吸收结果也表明其中的金属主要是镍离子, 说明酸洗过程中发生了 $\text{Ni} + 2\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2 \uparrow$ 反应, 还原出来的镍被酸洗到溶液中. 随着处理次数的增加酸溶液的颜色变浅, 第三次洗涤后过滤出来的溶液基本上为无色透明, 溶液中也基本上检测不到镍离子, 说明催化剂表面的镍基本上被完全脱除. 酸洗 3 次后的催化剂样品的原子吸收分析结果表明, 镍含量已经从处理前的 2.13 wt% 降低到 1.01 wt%, 镍的脱除率达到 53%.

酸洗后的样品经 XPS 检测同样没有出现任何明确的镍物种的峰(图 1c). 然而, 将该样品在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 、 N_2 气氛中处理 6 h, 而后进行 XPS 分析, 结果在 $854\sim 860\text{ eV}$ 范围内再次出现较强的 NiAl_2O_4 和 Ni_2SiO_4 的峰(图 1d). 在同样条件下再次进行还原和酸洗, 催化剂上的镍含量进一步下降到了 0.51 wt%, 总的脱镍率达到了 76%.

上述结果充分说明, FCC 催化剂上的 NiAl_2O_4 和 Ni_2SiO_4 在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 就可以被氢气还原, 还原生成的金属镍可以被稀硝酸洗涤除去. 另外, NiAl_2O_4 和 Ni_2SiO_4 不仅存在于催化剂的表面, 而且还存在于催化剂的体相中, 在表面镍含量较低和在较高的温度条件下, 这些镍物种可以从体相向表面迁移.

从不同温度条件下还原不同时间的催化剂样品的脱镍结果看(图 2), 在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 、还原时间小于 3 h 的条件下, 脱镍率随时间的延长迅速升高; 但进一步延长还原时间, 脱镍率几乎没有明显变化, 说明催化剂上镍的还原似乎受制于某种平衡. 升高或降低还原温度, 得到的曲线变化趋势是相近的, 只不过在相同还原时间的条件下, 温度越高, 脱镍率越高, 但随温度的升高脱镍率增加的幅度会逐渐减小. 此外, 在 $700\sim 850\text{ }^\circ\text{C}$ 之间, 达到所谓平衡的时间似乎随温度的升高而缩短; 而在 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 也可以很快达到平衡, 只不过在该温度下镍脱除率很

低. 在 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 还原脱镍率低且能快速达到平衡, 其原因可能在于被还原的仅仅是位于催化剂表面的含镍物种晶粒的外表面; 随着反应温度的升高, 晶格的运动性加强, 位于催化剂表面的含镍物种的晶粒得到完全还原, 因而达到平衡的时间较长; 进一步提高温度, 还原速率和晶格的运动都会加剧, 因而含镍晶粒的还原达到平衡的时间会缩短. 此外, 随着温度的升高和催化剂表面镍物种的还原, 位于催化剂体相内的镍物种会向表面迁移, 但这种迁移似乎受制于表面与体相间镍物种平衡的限制, 使得还原的镍不会随还原时间的延长而增加. 这一点已经被脱镍后催化剂样品在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 、高纯 N_2 气氛中处理一段时间后表面再次出现 NiAl_2O_4 和/或 Ni_2SiO_4 物种所证实(图 1d).

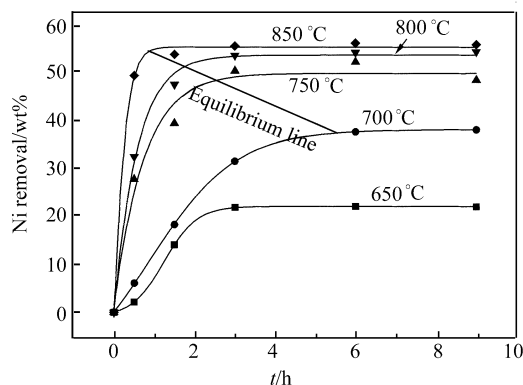


图 2 还原时间和温度对镍脱除率的影响

Figure 2 Effect of reducing time and temperature on the removal of Ni

$800\text{ }^\circ\text{C}$ 还原 6 h 的催化剂, 经酸洗 3 次脱镍(镍含量由 2.13 wt% 降到 1.01 wt%, 脱镍率 53%), $500\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧后, 进行 XRD 表征, 结果如图 3 所示. 与脱镍前相比, 脱镍后催化剂中的 USY 的特征峰强度没有明显的变化, 说明这种脱镍方法对催化剂没有造成明显的破坏. BET 分析结果表明, 催化剂的比表面、孔体积和平均孔径分别由原来的 $57\text{ m}^2/\text{g}$, $15\text{ cm}^3/\text{g}$ 和 10.7 nm 变为 $64\text{ m}^2/\text{g}$, $15.7\text{ cm}^3/\text{g}$ 和 9.8 nm . 可见, 脱镍对疏通催化剂孔道、提高催化剂表面积具有明显的作用. 脱镍后催化剂的酸性也得到明显的改善, 吡啶吸附漫反射红外测定结果表明, 脱镍后催化剂的酸量由脱镍前的 0.69 mol 吡啶/g 提高到 1.04 mol 吡啶/g. 催化剂比表面的增加、孔道的畅通和酸性的增强, 都有利于催化剂活性的改善. 微反活性测定结果表明, 脱镍后催化剂的微反活性由脱镍前的 48.5 提高到了 56.7, 升高了 8.2 个单位.

由此可见, 氢气还原活化+稀硝酸洗涤是一种有效的脱镍方法, 该方法对催化剂没有明显的破坏作用. 就实验中所用的镍污染非常严重的 FCC 催化剂而言, 在

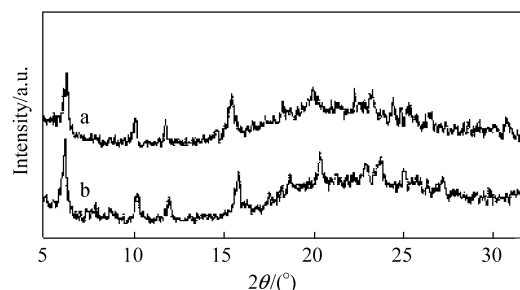


图3 脱镍前后催化剂的XRD图

Figure 3 XRD patterns of the catalyst I

a—without any treatment; b—reduced at 800 °C for 6 h, then washed by acid

适当的条件下经过一次处理脱镍率即可达到 50%以上, 经过两次活化酸洗, 可以将脱镍率提高到 75%以上. 脱镍后催化剂孔道的畅通性、比表面积、酸性等都得到了明显的改善, 微反活性显著提高.

References

- 1 Elvin, F. J.; Yoo, J. S. *US 4824814*, **1989** [*Chem. Abstr.* **1989**, *111*, 60827].
- 2 Elvin, F. J.; Otterstedt, J.; Yoo, J. S. *US 4800185*, **1989** [*Chem. Abstr.* **1989**, *110*, 216114].
- 3 Burk, E. H.; Yoo, J. S.; Karch, J. A.; Sun, J. Y. *US 4267032*, **1981** [*Chem. Abstr.* **1981**, *95*, 45812].
- 4 Burk, E. H.; Yoo, J. S.; Karch, J. A.; Sun, J. Y. *US 4293403*, **1981** [*Chem. Abstr.* **1978**, *89*, 165956].
- 5 Burk, E. H.; Yoo, J. S.; Sun, J. Y.; Karch, J. A. *US 4234452*, **1980** [*Chem. Abstr.* **1981**, *94*, 49977].
- 6 Burk, E. H.; Yoo, J. S.; Karch, J. A. *US 4163710*, **1979** [*Chem. Abstr.* **1978**, *89*, 182205].
- 7 Burk, E. H.; Yoo, J. S.; Karch, J. A.; Sun, J. Y. *US 4163709*, **1979** [*Chem. Abstr.* **1978**, *89*, 165956].
- 8 Burk, E. H.; Yoo, J. S.; Karch, J. A.; Sun, J. Y. *US 4102811*, **1978** [*Chem. Abstr.* **1979**, *90*, 8709].
- 9 Petti, T. F.; Tomczak, D.; Pereira, C. J.; Cheng, W. C. *Appl. Catal. A* **1998**, *169*, 95.
- 10 Wu, G.-Z.; Hao, X.-R.; Sha, Y.-X.; Chen, J.-W.; Zhang, B.-Z.; Chen, X.-S.; Qu, H.-X.; Zhang, F.-Z.; Yang, Z.-L. *CN 1018840B*, **1992** (in Chinese) [*Chem. Abstr.* **1991**, *115*, 162902].
(吴国志, 郝希仁, 沙颖逊, 陈俊武, 张炳忠, 陈香生, 曲贺欣, 张福治, 杨智礼, 中国专利, *CN 1018840B*, **1992**.)
- 11 Shah, S. M. *US 4280897*, **1981** [*Chem. Abstr.* **1981**, *95*, 135605].
- 12 Bolt, P. H.; Habraken, F. H. P. M.; Geus, J. W. *J. Catal.* **1995**, *151*, 300.

(A0411113 SHEN, H.)