

引用格式:王焕,熊晓云,郑云锋,等.FCC 催化剂传质性能与孔结构和酸性的关联性探究[J].石油化工高等学校学报,2024,37(3):58-65.

WANG Huan, XIONG Xiaoyun, ZHENG Yunfeng, et al. Study on the Correlation between Mass Transfer Performance and Pore Structure and Acidity of FCC Catalysts[J]. Journal of Petrochemical Universities, 2024, 37(3):58-65.

FCC 催化剂传质性能与孔结构和酸性的关联性 探究

王 焕^{1,2}, 熊晓云³, 郑云锋³, 孙祥博², 关慧敏², 李 强², 宋丽娟^{1,2}

(1. 中国石油大学(华东) 化学工程学院, 山东 青岛 266000; 2. 辽宁石油化工大学 石油化工学院, 辽宁 抚顺 113001;
3. 中国石油石油化工研究院 兰州化工研究中心, 甘肃 兰州 730060)

摘 要: 为研究流化催化裂化(FCC)催化剂的传质性能与其孔结构和酸性的关联性,制备了3种具有不同孔结构和酸性的半合成FCC催化剂(CAT1、CAT2、CAT3),并对催化剂的孔结构和酸性进行了系统表征;选用萘、菲、吡啶作为探针分子,测试客体分子在催化剂上的吸附穿透性能,并考察了其传质性能;采用超分辨成像技术,对催化剂上酸中心转化能力进行了可视化分析。结果表明,通过选择合适的探针分子,可实现FCC催化剂对大分子的吸附行为为差异性的有效辨析;FCC催化剂上大分子的传质性能取决于催化剂的孔结构和表面酸性;使用新型大孔基质材料可优化FCC催化剂的传质性能,提升FCC催化剂中Y分子筛上酸中心的转化能力。研究结果可为FCC催化剂传质构效关系的研究提供有效方案,并且可为高效FCC催化剂的设计提供理论指导。

关键词: FCC 催化剂; 传质; 介孔; 穿透曲线; 酸性

中图分类号: TQ021.4 **文献标志码:** A **doi:** 10.12422/j.issn.1006-396X.2024.03.008

Study on the Correlation between Mass Transfer Performance and Pore Structure and Acidity of FCC Catalysts

WANG Huan^{1,2}, XIONG Xiaoyun³, ZHENG Yunfeng³, SUN Xiangbo², GUAN Huimin², LI Qiang²,
SONG Lijuan^{1,2}

(1. School of Chemical Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao Shandong 266000, China; 2. School of Petrochemical Engineering, Liaoning Petrochemical University, Fushun Liaoning 113001, China; 3. PetroChina Lanzhou Petrochemical Research Center, China Petroleum Petrochemical Research Institute, Lanzhou Gansu 730060, China)

Abstract: In order to study the correlation between the mass transfer performance of fluid catalytic cracking (FCC) catalysts and their pore structure and acidity, three semi synthetic FCC catalyst samples (CAT1, CAT2, CAT3) with different pore structure and acidity were prepared. Naphthalene, phenanthrene and acridine were selected as probe molecules to test the adsorption penetration performance of the guest molecules on the catalysts and to investigate their mass transfer performance. The ability of acid center conversion on catalysts was visualized and analyzed using super-resolution imaging technology. The results show that effective discrimination of the differential adsorption behavior of FCC catalysts for macromolecules can be achieved by selecting suitable probe molecules. The mass transfer performance of macromolecules on FCC catalysts depends on the pore structure and surface acidity of the catalysts. The use of novel macroporous matrix materials optimizes the mass transfer performance of FCC catalysts and enhances the acid on Y molecular sieves in FCC catalysts centers in FCC catalysts. The work can provide an effective solution for studying the mass transfer structure-activity relationship of FCC catalysts, and also provide theoretical guidance for the design of efficient FCC catalysts.

Keywords: FCC catalysts; Mass transfer; Mesoporous; Breakthrough curve; Acidity

收稿日期: 2023-12-20 **修回日期:** 2024-04-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(U20A20120, 21902068);“兴辽英才计划”项目(XLYC2203165);中国石油天然气股份有限公司科技专项外协项目(KYWX-22-002)。

第一作者: 王焕(1986-),女,博士研究生,实验师,从事分子筛传质过程方面的研究;E-mail: whgryx@163.com。

通信作者: 宋丽娟(1962-),女,博士,教授,博士生导师,从事多孔催化与传质过程方面的研究;E-mail: lsong56@263.net。

流化催化裂化(FCC)工艺是当前重油轻质化的重要手段,FCC催化剂在该工艺中起至关重要的作用。重油大分子在FCC催化剂中的传质性能直接影响催化裂化的性能,因此对FCC催化剂上大分子传质行为的研究成为一项重要的课题。传统的FCC催化剂是由分子筛、黏土和拟薄水铝石等基质以及助剂材料通过黏结剂黏结成具有复杂等级孔道结构的微球催化剂。因此,FCC催化剂微球内酸中心可接近性和传质行为极为复杂,研究FCC催化剂的传质性能与孔结构和酸性的关联性对催化剂的孔结构设计具有重要的理论与实践意义^[1-3]。

近年来,研究者主要通过零长柱法、频率响应技术、固定床吸附等测试FCC催化剂的传质性能。M.EIC和D.M.RUTHVEN等^[4-5]提出了零长柱法测定分子筛的扩散系数,现被广泛应用于气体在微孔、中孔、大孔中的扩散研究^[6-11]。V.VATTIPALLI等^[12]通过零长柱法,分别考察了环己烷和1-甲基萘探针分子在SBA-15介孔二氧化硅和3DOM-1 silicalite-1分子筛中的传质过程,并与非微孔MCM-41分子筛的传质过程进行了比较。结果表明,分子筛中的表面扩散十分重要。S.BRANDANI^[13]研究发现,在CO₂初始浓度较大的情况下,客体分子通过零长柱时流量发生变化,进而影响实验数据,这是零长柱法的一个局限性。频率响应技术用宏观方法描述微观过程,用准静态方法研究微观动态过程^[14-20]。与传统宏观方法相比,频率响应技术对体系引入的扰动非常小^[19]。石利飞等^[21]将国内独有的频率响应技术与吸附速率法相结合,对分子筛和FCC催化剂上苯分子的传质行为进行了辨析与检测。然而,上述方法均存在只能以饱和蒸气压较大的小分子为探针的问题。基于固定床吸附的穿透曲线技术是一个具有高度非线性特征的系统技术,通过选择适宜的模型探针分子,可为FCC催化剂复杂传质行为的研究提供可行性方案。为了准确预测固定床吸附的穿透曲线,大量的数学模型被相继应用于固定床吸附穿透曲线的拟合分析。此分析方法不仅可以利用合适的吸附模型研究催化剂和吸附剂材料在不同条件下对大分子的吸附性能,而且可以准确推断吸附过程中的传质行为。

本研究针对FCC催化剂孔结构的梯度分布特征及酸性影响传质性能等问题,分别以分子尺寸或极性存在差异的萘、菲、吡啶等为探针分子,以石油醚为溶剂,在固定床中进行了吸附穿透曲线实验;利用matlab软件内部集成的cftool工具包,以及Yoon-Nelson吸附模型对穿透曲线进行拟合分析,

计算了萘、菲、吡啶在不同催化剂上的吸附速率常数;结合氮气吸附-脱附曲线、NH₃-TPD谱图以及超时空分辨荧光显微成像等表征方法,将FCC催化剂的传质性能与其孔结构和酸性进行关联,以期对FCC催化剂传质构效关系研究提供有效方案,同时为高效FCC催化剂的设计提供理论指导。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

REUSY分子筛、高岭土、铝溶胶、聚乙烯微球,中国石油兰州石化催化剂厂;新型介孔氧化铝,自制;石油醚(沸程90~120℃),天津恒兴试剂有限公司;萘、菲、吡啶、对甲氧基苯乙烯,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;去离子水,实验室自制。

1.2 FCC催化剂的制备与处理

按质量比30:10:50:10,将REUSY分子筛、铝溶胶、高岭土、新型介孔氧化铝充分打浆混合,喷雾干燥成型,经600℃焙烧后,洗涤、烘干备用,命名为CAT1^[22];按质量比30:10:60,将REUSY分子筛、铝溶胶、高岭土充分打浆混合,喷雾干燥成型,经600℃焙烧后,洗涤、烘干备用,命名为CAT2;按质量比30:10:55:5,将REUSY分子筛、铝溶胶、高岭土、聚乙烯微球充分打浆混合,喷雾干燥成型,经600℃焙烧后,洗涤、烘干备用,命名为CAT3。

在进行吸附穿透实验前,3种催化剂经450℃焙烧活化4h,并在干燥环境下自然降温至室温。

1.3 催化剂的表征

采用贝士德仪器科技(北京)有限公司生产的BSD-660型物理吸附仪,在液氮温度为-196℃的条件下,对CAT1、CAT2、CAT3的孔结构和比表面积进行表征。在350℃的条件下进行2次脱气处理,初步脱气8h,称重后记录,再进行原位脱气4h。采用BET法计算催化剂的比表面积,采用t-plot法分别计算催化剂的微孔体积和微孔表面积。

采用贝士德仪器科技(北京)有限公司生产的BSD-Chem C200型化学吸附仪,对CAT1、CAT2、CAT3的酸强度进行表征。在石英管中装入约0.15g催化剂,在氦气流速为30mL/min的条件下,使温度由室温升至450℃,且在450℃的温度下吹扫1h;降温至100℃并吸附氨,待吸附饱和后再用氦气吹扫2h;在氦气流速为30mL/min、升温速率为10℃/min的条件下进行程序升温脱附,采用热导检测器(TCD)实时检测氨气脱附信号。

1.4 吸附穿透实验

使用基于液相色谱仪自主改装的固定床吸附装置进行吸附穿透实验。在实验准备阶段,通过多

次实验测算反应装置的固定体积,本研究中穿透时间的计算均扣除了固定体积的影响。吸附穿透实验过程:准确称取 0.10 g 活化后的催化剂,并将其装入固定床中,以设定流速 1 mL/min 向固定床中通入石油醚,浸润催化剂,直至紫外检测器信号达到基线并趋于稳定;通入探针分子溶液,并继续实时采集数据,直至紫外检测器信号达到最大值,通过出口浓度计算结果绘制吸附穿透曲线。

1.5 Yoon-Nelson 模型计算

Yoon-Nelson 模型是一种经典的动态吸附模型^[23],该模型假设每种被吸附的吸附质浓度降低的可能性与其在吸附剂上被吸附和穿透的可能性成比例;该模型实用性高,求解模型时不需要吸附剂的种类、孔结构性质和堆密度等具体参数。Yoon-Nelson 模型的数学表达式如式(1)所示。

$$\ln \frac{C_0}{C_F - C_0} = Kt - Kt_{1/2} \quad (1)$$

式中: K 为吸附速率常数, min^{-1} ; C_0 为吸附质的出口浓度, mol/L ; C_F 为吸附质的进口浓度, mol/L ; t 为流出时间, min ; $t_{1/2}$ 为吸附 50% 吸附质所需要的时间, min 。根据此吸附模型,利用 matlab 软件内部集成的 cftool 工具包拟合穿透曲线,可求出萘、菲、吡啶在不同催化剂上的吸附速率常数。

1.6 催化剂上酸中心转化能力的可视化分析

以对甲氧基苯乙烯在催化剂上发生二聚或三聚反应作为评价酸中心转化能力的探针反应,采用日本尼康公司生产的 N-Storm Ti2-D-PD 型超分辨单分子荧光显微镜,对 CAT1、CAT2、CAT3 上酸中心的转化能力进行可视化分析。激发光通过 100× 油浸物镜(1.4 NA)聚焦,分别选择波长为 488、561 nm 的激光作为激发光源,对催化剂上生成的对甲氧基苯乙烯二聚物和三聚物进行荧光激发,拍摄 1 000 帧图片;运用 N-Storm 软件,对 CAT1、CAT2、CAT3 上与对甲氧基苯乙烯发生低聚反应生成产物的荧光亮点数进行重建统计。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的孔结构表征

图 1 为 3 种 FCC 催化剂的 N_2 吸附-脱附等温线和介孔孔径分布曲线。由图 1(a)可以看出,3 种催化剂的 N_2 吸附-脱附等温线均为典型的 IV 型等温线;在低压区($p/p_0 \leq 0.1$), N_2 的吸附量急剧上升,低压区吸附量主要由催化剂中分子筛的微孔吸附产生,因此低压区吸附量的大小反映分子筛的微孔吸附能力;CAT3 的微孔吸附量小于另外两种催化剂。另外,3 种催化剂的分子筛质量相同,因此根据低压

区吸附量的差异,可以推断采用硬模板法制备的 CAT3 催化剂中分子筛组分的微孔孔道存在部分被堵塞的现象。由图 1(a)还可以看出,3 种催化剂在 p/p_0 为 0.5~1.0 处均存在滞后环现象。结合滞后环形状和吸附量的差异可知,3 种催化剂的介孔结构存在较大的差异。由图 1(b)可以看出,3 种催化剂的介孔孔径主要分布在 0~20 nm;CAT1 的介孔孔径分布最宽,表明相比于 CAT2、CAT3,添加新型介孔氧化铝的 CAT1 具有更多的介孔结构和更大的介孔孔径,而采用添加硬模板扩孔策略制备的 CAT3 未能实现介孔结构的扩孔效果。由此推测,采用硬模板扩孔策略制备的催化剂达不到通过扩孔优化传质的目的^[24-26]。

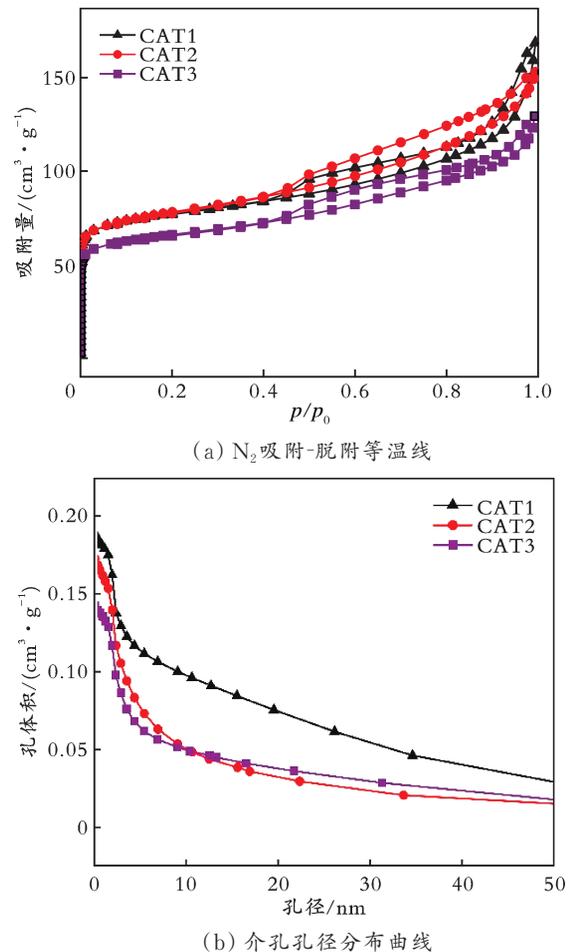


图 1 3 种 FCC 催化剂的 N_2 吸附-脱附等温线和介孔孔径分布曲线

Fig.1 N_2 adsorption-desorption isotherms and mesoporous pore size distribution of three FCC catalysts

表 1 为 3 种 FCC 催化剂的结构性质参数。由表 1 可以看出,CAT1 与 CAT2 的比表面积、微孔面积、介孔面积、微孔体积相差不大,CAT1 的介孔体积为 $0.180 \text{ cm}^3/\text{g}$,大于 CAT2 的介孔体积($0.160 \text{ cm}^3/\text{g}$),结合 N_2 吸附-脱附等温线的形状可以推断 CAT1 中

存在孔径较大的介孔结构;CAT3的各织构性质参数明显较小,其中,微孔面积为 132 m²/g,微孔体积为 0.070 cm³/g,并且由于CAT3具有最小的介孔体积(0.130 cm³/g),导致其总孔体积(0.200 cm³/g)也

明显小于CAT1和CAT2。这一结果表明,采用硬模板法不仅不能达到理想的制造介孔效果,还可能

导致CAT3中Y分子筛组分的部分微孔孔道被堵塞。

表 1 3种FCC催化剂的织构性质参数

Table 1 Property parameters of three FCC catalysts

催化剂	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	微孔面积/ (m ² ·g ⁻¹)	介孔面积/ (m ² ·g ⁻¹)	总孔体积/ (cm ³ ·g ⁻¹)	微孔体积/ (cm ³ ·g ⁻¹)	介孔体积/ (cm ³ ·g ⁻¹)
CAT1	243	155	87	0.261	0.081	0.180
CAT2	247	148	99	0.237	0.077	0.160
CAT3	207	132	76	0.200	0.070	0.130

2.2 催化剂的酸性表征

图2为3种FCC催化剂的NH₃-TPD谱图。表2为3种FCC催化剂的酸量分布。

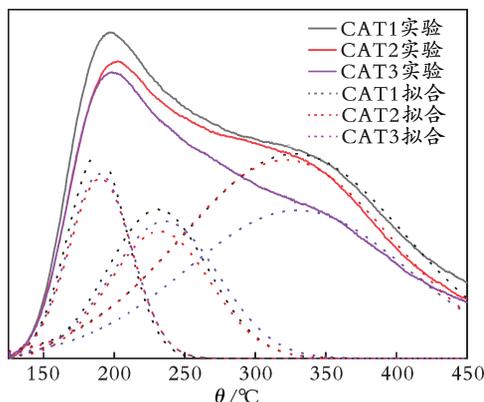


图 2 3种FCC催化剂的NH₃-TPD谱图

Fig.2 NH₃-TPD spectra of three catalyst samples

表 2 3种FCC催化剂的酸量分布

Table 2 Acid content distribution of three FCC catalysts

催化剂	弱酸量/ (mmol·g ⁻¹)	中强酸量/ (mmol·g ⁻¹)	强酸量/ (mmol·g ⁻¹)
CAT1	8.70	10.58	32.16
CAT2	8.06	9.05	29.92
CAT3	8.29	10.51	23.16

由图2可知,3种催化剂都可拟合出NH₃脱附峰,200、300、350 °C附近的脱附峰分别对应弱酸中心、中强酸中心、强酸中心,其中强酸中心主要来源于Y分子筛。由不同温区NH₃-TPD脱附峰的峰面积可以得出,总酸量由大到小的顺序为CAT1>CAT2>CAT3;CAT3在350 °C附近的脱附峰面积明显小于CAT1、CAT2,结合表2中的定量结果也可以看出CAT3的强酸量比CAT1减少了约28%,推测可能是由于硬模板焙烧会造成Y分子筛组分的部分孔道被堵塞。

2.3 催化剂的传质扩散性能

图3为3种FCC催化剂上萘的吸附穿透曲线。由图3可以看出,萘分子在CAT1上的吸附穿透时间、饱和时间均最长,分别为10.0、46.5 min;在CAT2上的吸附穿透时间、饱和时间与CAT1接近;在CAT3上的吸附穿透时间、饱和时间均最短,分别为6.1、28.3 min;萘在3种催化剂上扩散区的吸附穿透曲线斜率大小顺序为CAT1<CAT2<CAT3。综上可知,萘分子在3种催化剂上的吸附能力大小顺序为CAT1≈CAT2>CAT3。

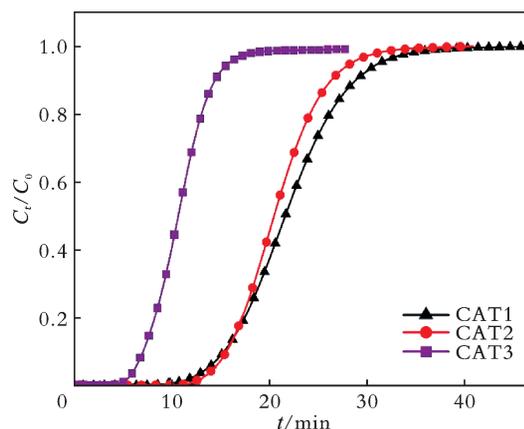


图 3 3种FCC催化剂上萘的吸附穿透曲线

Fig.3 The absorption breakthrough curves of naphthalene on three catalyst samples

图4为3种催化剂上菲的吸附穿透曲线。由图4可以看出,菲在CAT1上的吸附穿透时间、饱和时间均最长,分别为10.4、51.7 min;在CAT3上的吸附穿透时间、饱和时间均最短,分别为6.7、31.5 min;菲在3种催化剂上扩散区的吸附穿透曲线斜率大小顺序为CAT1<CAT2<CAT3,菲在3种催化剂上的吸附能力大小顺序为CAT1>CAT2>CAT3。对比图3和图4可以看出,与萘相比,菲在CAT3上扩散区的吸附穿透曲线斜率明显变小,表明探针分子尺寸不同,其在FCC催化剂上的传质性能的差异性也

不同;采用较大尺寸的探针分子研究传质性能,可以更加显著地表现催化剂孔结构差异对传质性能的影响。

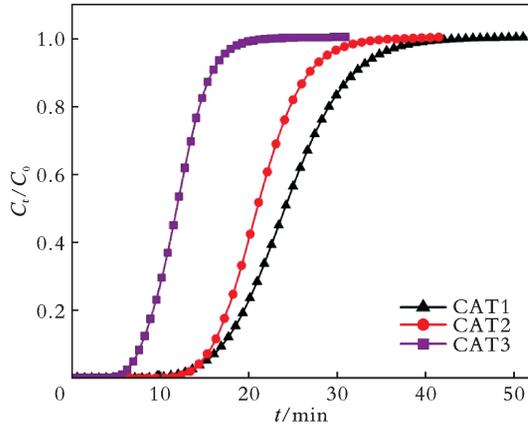


图4 3种催化剂上菲的吸附穿透曲线

Fig.4 The absorption breakthrough curves of phenanthrene on three catalyst samples

图5为3种FCC催化剂上吡啶的吸附穿透曲线。由图5可以看出,吡啶在CAT1上的吸附穿透时间、饱和时间均最长,分别为37.1、162.9 min;在CAT3上的吸附穿透时间、饱和时间均最短,分别为11.2、74.7 min;吡啶在3种催化剂上扩散区的吸附穿透曲线斜率大小顺序为CAT1<CAT2<CAT3。综上可知,吡啶在3种催化剂上的吸附能力大小顺序为CAT1>CAT2>CAT3。另外,以带有碱性基团的吡啶作为探针分子,吸附穿透时间、饱和时间均显著大于萘、菲两种非极性探针分子。因此,选用吡啶作为探针分子可以更加显著地体现3种FCC催化剂对大分子吸附行为的差异。

表3 3种FCC催化剂上萘、菲、吡啶的吸附穿透时间和饱和时间

Table 3 The breakthrough and saturation adsorption time of naphthalene, phenanthrene, and acridine on three FCC catalysts

探针分子	穿透时间/min			饱和时间/min		
	CAT1	CAT2	CAT3	CAT1	CAT2	CAT3
萘	10.0	10.0	6.1	46.5	40.0	28.3
菲	10.4	10.3	6.7	51.7	42.1	31.5
吡啶	37.1	35.1	11.2	162.9	114.6	74.7

2.4 催化剂孔结构与吸附速率常数的关联

采用Yoon-Nelson模型对吸附穿透曲线进行拟合,可得到吸附速率常数^[23]。表4为萘、菲、吡啶在3种FCC催化剂上的吸附速率常数。由表4可知,不同探针分子在同一催化剂上的吸附速率常数大小顺序为萘>菲>吡啶,这是由于萘分子尺寸最小,且与催化剂表面酸中心作用力最小,可以较快达到

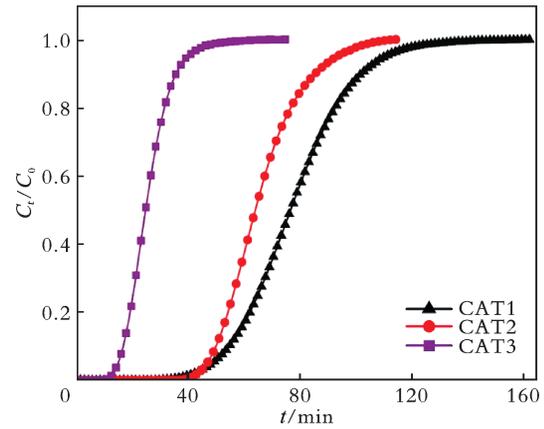


图5 3种FCC催化剂上吡啶的吸附穿透曲线

Fig.5 The absorption breakthrough curves of acridine on three catalyst samples

客体分子在FCC催化剂上的吸附扩散行为不仅取决于催化剂的孔结构和表面酸性两个关键参数,还与其自身的尺寸和极性等分子结构密切相关。表3为3种FCC催化剂上萘、菲、吡啶的吸附穿透时间和饱和时间。由图3—5和表3可知,选择较大分子尺寸的探针分子有助于辨析孔结构差异对其传质性能的影响;当选择分子尺寸较大且带有碱性基团的吡啶作为极性探针分子时,由于吡啶分子对FCC催化剂的孔结构和表面酸性的差异具有较高的敏感性,因此其在不同FCC催化剂上表现出不同的吸附穿透曲线,可为探究FCC催化剂传质性能与孔结构和酸性的关联性提供理想的方法。综上可知,采用宋丽娟团队自主研发的新型介孔氧化铝作为基质材料的CAT1,具有最优的酸中心可接近性和大分子传质性能。

吸附饱和;3种探针分子在CAT3上的吸附速率常数均最大,在CAT1上的吸附速率常数均最小,表明CAT3上探针分子的扩散速度最快,而CAT1上探针分子的扩散速度最慢,这是由催化剂的孔结构和表面酸性共同作用的结果,即孔径越大越有利于探针分子的扩散,而表面酸量较大时会对探针分子的扩散产生阻力,尤其是对碱性的吡啶探针分子的

影响更为突出。

表4 萘、菲、吡啶在3种FCC催化剂上的吸附速率常数

Table 4 The adsorption rate constants of naphthalene, phenanthrene, and acridine on three FCC catalysts

探针分子	K_{CAT1}/min^{-1}	K_{CAT2}/min^{-1}	K_{CAT3}/min^{-1}
萘	0.324 3	0.406 9	0.591 1
菲	0.291 9	0.398 7	0.544 5
吡啶	0.092 7	0.126 9	0.232 2

2.5 催化剂上酸中心可接近性的可视化与定量分析

图6为3种催化剂上对甲氧基苯乙烯发生低聚反应的荧光显微成像图(图中绿色标记点为二聚产物生成位置,红色标记点为三聚产物生成位置,数字代表被检测到的聚合物分子个数)。

采用超分辨成像技术对FCC催化剂上酸中心可接近性进行可视化及定量分析的原理:FCC催化剂中的关键催化活性组分Y分子筛上的酸中心可

催化对甲氧基苯乙烯,发生低聚反应生成二聚产物(被波长为488 nm的激光激发)和三聚产物(被波长为561 nm的激光激发);通过统计酸中心上生成的发光分子(低聚产物分子)的数量,实现FCC催化剂上酸中心可接近性的可视化与定量分析。由文献[27]可知,对甲氧基苯乙烯三聚物的稳定性明显好于二聚物的稳定性,然而三聚反应却受限于分子筛材料的孔结构大小,因此可由催化剂上生成聚合物的发光分子数作为判断催化剂酸中心可接近性的依据。研究表明,催化剂上生成聚合物的发光分子数大,说明催化剂具有优异的传质性能,酸中心可接近性优,酸催化效率高。二聚产物与三聚产物发光分子数之和与催化剂的酸量、酸中心可接近性和催化效率相关,在催化剂中分子筛活性组分质量占比相同的前提下,二聚产物与三聚产物的发光分子数之和越多,则表明催化剂的酸中心可接近性和催化转化能力越优^[28]。

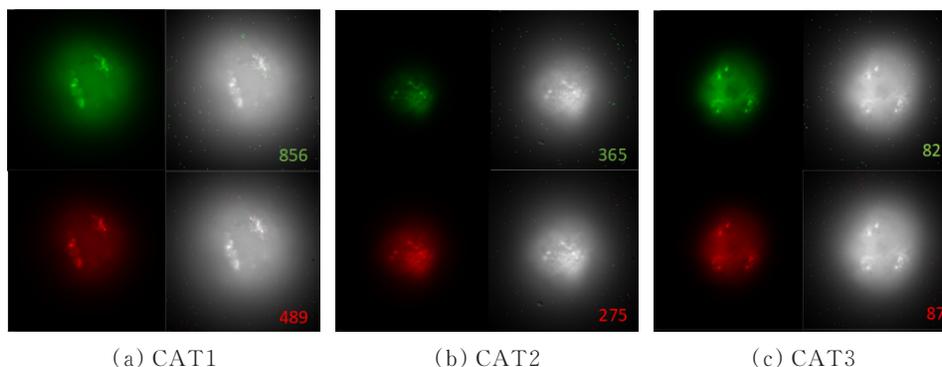


图6 3种催化剂上对甲氧基苯乙烯发生低聚反应的荧光显微成像图

Fig. 6 Fluorescence microscopic imaging of oligomerization of *p*-methoxystyrene on three catalyst samples

通过单分子超分辨成像软件,对检测到的发光分子数进行了定量统计,结果如图7所示。

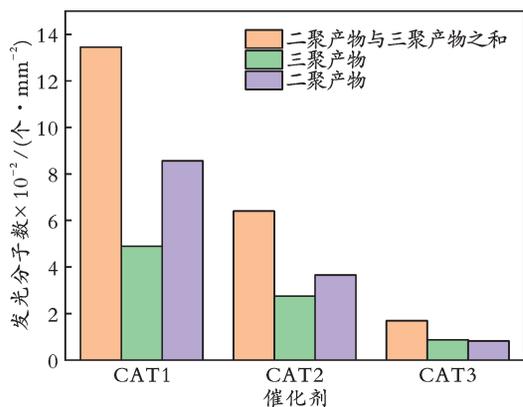


图7 3种催化剂上对甲氧基苯乙烯发生低聚反应生成聚合物的发光分子数

Fig. 7 The number of oligomerization of *p*-methoxystyrene probe molecules on three catalyst samples

由图7可知,CAT1上对甲氧基苯乙烯低聚反应生成低聚产物(二聚产物、三聚产物)的数量显著大于CAT2、CAT3,表明CAT1的酸中心可接近性和催化效率均明显优于CAT2、CAT3。该结果与图3—5的研究结果一致,说明新型大孔基质材料的使用不仅有助于提升客体分子的吸附能力,而且有助于提升分子筛酸中心的催化转化效率,而通过硬模板法造孔制备的CAT3则会导致Y分子筛组分的部分微孔道被堵塞,从而严重影响其酸中心的酸催化效率。

3 结论

1)采用吸附穿透曲线技术,以萘、菲、吡啶作为探针分子,考察了3种制备方法的FCC催化剂的传质性能,证实了通过选择合适的探针分子可实现FCC催化剂对大分子吸附行为差异性的有效辨析。

2)FCC催化剂上大分子的传质性能取决于催

化剂的孔结构和表面酸性,即孔径越大越有利于探针分子的扩散,而表面酸量较高时会对探针分子的扩散产生阻力,尤其是对碱性探针分子的影响更为突出。

3)基于单分子超分辨显微成像技术,统计对甲氧基苯乙烯在酸中心催化作用下发生低聚反应生成的发光分子(低聚产物分子)数可实现 FCC 催化

剂上酸中心可接近性的可视化与定量分析。

4)3种催化材料的结构表征、传质和酸中心可接近性数据表明,新型大孔基质材料的使用可提升 FCC 催化剂中 Y 分子筛酸中心的转化效率,而采用有机硬模板法造孔则可能在焙烧过程中导致 Y 分子筛组分的部分微孔孔道被堵塞,从而严重影响其酸中心的酸催化效率。

参 考 文 献

- [1] 陈俊武,许友好.催化裂化工艺与工程[M].3版.北京:中国石化出版社,2015.
- [2] 熊晓云,聂普选,禄军让,等.半合成与原位晶化催化裂化催化剂孔结构的研究[J].石油炼制与化工,2020,51(10): 65-69.
XIONG X Y, NIE P X, LU J R, et al. Study on pore structure of semi-synthetic and in-situ crystallization FCC catalysts [J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2020, 51(10): 65-69.
- [3] 毛艳红,魏氏,刘冬梅,等.催化裂化汽油深度脱硫工艺研究进展[J].辽宁石油化工大学学报,2016,36(6): 5-9.
MAO Y H, WEI M, LIU D M, et al. Development of deep desulfurization process for FCC gasoline [J]. Journal of Liaoning Shihua University, 2016, 36(6): 5-9.
- [4] EIC M, RUTHVEN D M. A new experimental technique for measurement of intracrystalline diffusivity [J]. Zeolites, 1988, 8(1): 40-45.
- [5] RUTHVEN D M, BRANDANI S. Measurement of diffusion in porous solids by zero length column (ZLC) methods [J]. Membrane Science and Technology, 2000, 6: 187-212.
- [6] EIC M, RUTHVEN D M. Intracrystalline diffusion of linear paraffins and benzene in silicalite studied by the ZLC method [J]. Studies in Surface Science and Catalysis, 1989, 49: 897-905.
- [7] RUTHVEN D M, XU Z G. Diffusion of oxygen and nitrogen in 5A zeolite crystals and commercial 5A pellets [J]. Chemical Engineering Science, 1993, 48(18): 3307-3312.
- [8] CAVALCANTE Jr. C L, SILVA N M, SOUZA - AGUIAR E F, et al. Diffusion of paraffins in dealuminated Y mesoporous molecular sieve [J]. Adsorption, 2003, 9(3): 205-212.
- [9] QIAO S Z, BHATIA S K. Diffusion of linear paraffins in nanoporous silica [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005, 44(16): 6477-6484.
- [10] BRANDANI S. Effects of nonlinear equilibrium on zero length column experiments [J]. Chemical Engineering Science, 1998, 53(15): 2791-2798.
- [11] BRANDANI S. Analytical solution for ZLC desorption curves with bi-porous adsorbent particles [J]. Chemical Engineering Science, 1996, 51(12): 3283-3288.
- [12] VATTIPALLI V, QI X D, DAUENHAUER P J, et al. Long walks in hierarchical porous materials due to combined surface and configurational diffusion [J]. Chemistry of Materials, 2016, 28(21): 7852-7863.
- [13] BRANDANI S. On the chromatographic measurement of equilibrium isotherms using large concentration steps [J]. Adsorption, 2005, 11(1): 231-235.
- [14] YASUDA Y. Determination of vapor diffusion coefficients in zeolite by the frequency response method [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1982, 86(10): 1913-1917.
- [15] RUTHVEN D M. Diffusion in zeolites [J]. Studies in Surface Science and Catalysis, 1995, 97: 223-234.
- [16] ONYESTYÁK G, SHEN D M, REES L V. Frequency-response study of micro-and macro-pore diffusion in manufactured zeolite pellets [J]. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 1995, 91(9): 1399-1405.
- [17] SONG L J, REES L V C. Adsorption and diffusion of cyclic hydrocarbon in MFI-type zeolites studied by gravimetric and frequency-response techniques [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2000, 35-36: 301-314.
- [18] GOBIN O C, REITMEIER S J, JENTYS A, et al. Comparison of the transport of aromatic compounds in small and large MFI particles [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(47): 20435-20444.
- [19] TEIXEIRA A, QI X D, CHANG C C, et al. On asymmetric surface barriers in MFI zeolites revealed by frequency response [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118(38): 22166-22180.
- [20] QIN Y C, GAO X H, ZHANG H T, et al. Measurements and distinguishment of mass transfer processes in fluid catalytic

- cracking catalyst particles by uptake and frequency response methods[J]. *Catalysis Today*, 2015, 245: 147-154.
- [21] 石利飞, 秦玉才, 张苏宏, 等. 频率响应法研究苯在 Y 型分子筛上的吸附扩散行为[J]. *石油化工高等学校学报*, 2015, 28(5): 20-23.
- SHI L F, QIN Y C, ZHANG S H, et al. Adsorption and diffusion behavior of benzene on Y zeolite with frequency response method[J]. *Journal of Petrochemical Universities*, 2015, 28(5): 20-23.
- [22] 袁程远, 潘志爽, 谭争国, 等. 有序介孔氧化铝的合成及其在抗重金属污染 FCC 催化剂制备中的应用[J]. *石油炼制与化工*, 2017, 48(5): 52-55.
- YUAN C Y, PAN Z S, TAN Z G, et al. Synthesis of ordered mesoporous alumina and its application in preparation of heavy metal tolerance Fcc catalyst[J]. *Petroleum Processing and Petrochemicals*, 2017, 48(5): 52-55.
- [23] 梁欣欣, 卜龙利, 刘嘉栋, 等. 分子筛负载型吸附剂对典型 VOCs 的吸附行为特性[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(6): 3152-3160.
- LIANG X X, BU L L, LIU J D, et al. Adsorption characteristics of typical VOCs on Cu-Mn-Ce/ZSM adsorbent fixed-bed [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2016, 10(6): 3152-3160.
- [24] 亢宇, 吕新平, 刘红梅. 微米级类球形介孔材料用于乙烯聚合催化剂[J]. *石油化工*, 2024, 53(3): 339-346.
- KANG Y, LÜ X P, LIU H M. Application of micron spherical mesoporous materials in ethylene polymerization catalysts [J]. *Petrochemical Technology*, 2024, 53(3): 339-346.
- [25] 苏飞鸣, 应敬伟, 张向新, 等. 纳米 SiO₂ 对水泥浆体孔隙和微观力学性能的影响[J]. *当代化工*, 2024, 53(2): 253-260.
- SU F M, YING J W, ZHANG X X, et al. Effect of nano silica on porosity and micromechanical properties of hardened cement paste[J]. *Contemporary Chemical Industry*, 2024, 53(2): 253-260.
- [26] 孟晓静, 陈华, 彭家琴, 等. 甲醇制烯烃反应中多级孔 ZSM-11 基成型催化剂制备及其应用研究[J]. *低碳化学与化工*, 2023, 48(2): 62-70.
- MENG X J, CHEN H, PENG J Q, et al. Study on preparation and application of hierarchical porous ZSM-11 based shaping catalysts in methanol-to-olefins reaction[J]. *Low-Carbon Chemistry and Chemical Engineering*, 2023, 48(2): 62-70.
- [27] ROEFFAERS M B J, DE CREMER G, LIBEERT J, et al. Super-resolution reactivity mapping of nanostructured catalyst particles[J]. *Angewandte Chemie*, 2009, 48(49): 9285-9289.
- [28] RISTANOVIĆ Z, KUBAREV A V, HOFKENS J, et al. Single molecule nanospectroscopy visualizes proton-transfer processes within a zeolite crystal[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(41): 13586-13596.

(编辑 喻育红)