

# 催化裂化催化剂机械强度与磨损行为

吴俊升<sup>1)</sup> 李晓刚<sup>1)</sup> 公铭扬<sup>1)</sup> 张志华<sup>1,2)</sup>

1) 北京科技大学新材料技术研究院, 北京 100083 2) 中国石油大庆化工研究中心, 大庆 163714

**摘要** 通过纳米压痕和显微硬度等测试方法, 基于纳米和微米两种尺度, 分析研究了两种流化催化裂化 (FCC) 催化剂的机械强度, 并在实验室采用喷杯式流化磨损方法, 考察了两种抗磨损性能差异较大的 FCC 催化剂的磨损规律. 从压痕力学测试、微观形貌分析、磨损率评价和颗粒粒度分布等方面研究了两种 FCC 催化剂在气态流化床中的磨损机制, 了解颗粒自身性质对其磨损行为的影响作用. 结果表明, 催化剂磨损的发展过程符合 Gwyn 磨损动力学方程, 两种催化剂颗粒磨损规律的差别可由 Gwyn 方程的各参数来描述.

**关键词** 流化催化裂化催化剂; 流化床; 机械强度; 磨损

**分类号** TH 117.1

## Mechanical properties and attrition behavior of fluid catalytic cracking catalysts

WU Jun-sheng<sup>1)</sup>, LI Xiao-gang<sup>1)</sup>, GONG Ming-yang<sup>1)</sup>, ZHANG Zhi-hua<sup>1,2)</sup>

1) Advanced Material & Technology Institute University of Science and Technology Beijing Beijing 100083, China

2) PetroChina Daqing Research Center of Chemical Engineering Daqing 163714, China

**ABSTRACT** The attrition of two different fluid catalytic cracking (FCC) catalysts was investigated by laboratory-scale jet-cup test. The mechanical properties of the catalyst particles were evaluated by nano-indentation test and conventional microhardness test based on the nano- and the micro-length scales. The attrition mechanism of the catalyst particles in a gas fluidized bed was analyzed in terms of indentation testing, morphology characterization, attrition rate evaluation and particle size distribution analysis. The influences of material characteristic properties on the particle attrition were mainly discussed. The results show that the attrition of the catalyst particles follows Gwyn's kinetic model and the difference of attrition mechanisms of various catalyst particles can be categorized with the parameters of the Gwyn equation.

**KEY WORDS** fluid catalytic cracking catalyst; fluidized bed; mechanical strength; attrition

流化催化裂化 (FCC) 反应过程中, 呈流化状态的催化剂颗粒需要在反应和再生装置间不断地进行循环, 催化剂颗粒之间、颗粒与流化介质以及装置边壁之间都可能因摩擦而产生磨损失效<sup>[1-2]</sup>. 磨损会使 FCC 催化剂的细粉含量上升, 细粉随产品油气逸出而造成催化剂跑损, 进而导致产品污染和催化剂消耗成本增加, 而且会引起系统的流化质量恶化, 影响装置的正常运行<sup>[3-4]</sup>. 随着 FCC 原料的劣化和高流化气速提升管催化裂化技术的发展, FCC 催化剂和助剂的开发和升级换代速度将逐渐加快, 同时也对 FCC 催化剂的强度和结构提出了更高的要求. 对

于一个新开发的催化剂, 耐磨性已成为其能否应用于工业生产的一个重要的衡量指标. 通过实验室对催化剂物理化学性能的分析表征和摩擦磨损实验研究, 可以在一定程度上预测催化剂在实际服役过程中的磨损行为, 这对指导催化剂的制备过程、缩短催化剂的开发周期具有重要的实际意义<sup>[5]</sup>.

通常认为催化剂颗粒的磨损行为主要由两种磨损机制支配, 即断裂机制 (fragmentation) 和剥层机制 (abrasion)<sup>[6]</sup>. 在实际运行过程中, 催化剂的磨损机制除了受流化环境条件的影响外, 颗粒本身的特性, 如机械强度、尺度分布、球形度、表面粗糙度、孔隙率

收稿日期: 2009-06-15

基金项目: 中国石油天然气股份有限公司超前共性项目 (No. W050508-03-01); 北京市教育委员会共建项目 (No. SYS100080419)

作者简介: 吴俊升 (1976-), 男, 博士, 副教授, E-mail: wujun76@163.com

和裂纹等因素是造成催化剂摩擦磨损性能不同的主要原因<sup>[1-7]</sup>。其中,颗粒的机械强度是影响催化剂耐磨性能的最重要的参数。强度较高的催化剂建立磨损平衡的倾向较强,以发生剥层磨损为主,反之强度较低的催化剂则会经受明显的断裂磨损。因而测定催化剂颗粒的机械强度对于揭示催化剂的微观结构和耐磨性本质具有重要意义。

本文选取了两种抗磨损性能差异较大的 FCC 催化剂为研究对象,通过纳米压痕和显微硬度等测试方法,基于纳米和微米两种尺度,分析研究了 FCC 催化剂的机械强度和微观结构,并在实验室采用经典的喷杯式(jet cup)流化磨损方法,模拟研究了两种催化剂的磨损行为与机制,对预测催化剂的实际

服役行为和指导催化剂的制备过程具有一定的参考价值。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂及预处理

实验研究的两种催化剂样品的基本性能数据如表 1 所示,其中,MLC-500 为 FCC 催化主剂, KD-DSN 为 FCC 催化助剂。磨损测试实验前,将催化剂样品颗粒用国家标准筛进行筛分(28~180 μm),将筛分后的样品置于马弗炉中焙烧 1 h(500℃),去掉样品中的杂质后转移至干燥箱内冷却至室温。然后按照 ASTM D5757-00 标准中的方法将催化剂样品预加湿后备用。

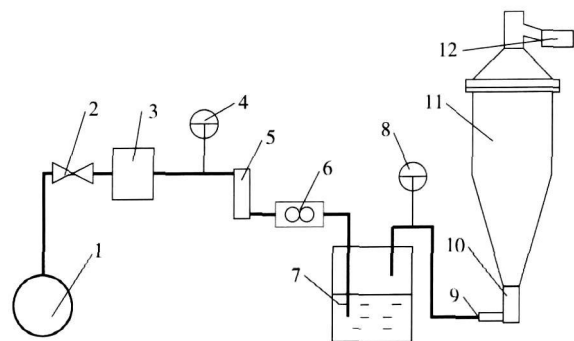
表 1 实验用催化剂的主要成分和物理性质

Table 1 Basic composition and physical characteristics of FCC tested catalysts

催化剂	主要成分	堆密度 / (g·mL <sup>-1</sup> )	BET 比表面积 / (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	粒径 / μm
KD-DSN	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgO, CeO <sub>2</sub> , CuO, La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.85	70	28~180
MLC-500	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ReO <sub>x</sub>	0.66	291	28~180

### 1.2 实验方法

催化剂磨损实验采用喷杯式流化磨损装置<sup>[7-8]</sup>,如图 1 所示,其中,1~8 为气路控制系统,9~12 为喷杯磨损测试系统,各部分材质均为透明有机玻璃。在工作过程中,空气由切向导管流入喷杯,随旋转气流上升进入扩大段,空气携带颗粒的能力不断减弱,较大颗粒由中心区经四周扩大段内壁落回床层继续吹磨,较小颗粒在此脱离床层进入沉降室,一部分细粉颗粒经床体出口逸出,收集在滤筒中。



1—空压机;2—开关阀;3—减压定值器;4—标准压力表;5—过滤器;6—转子流量计;7—增湿水箱;8—膜盒压力表;9—切向导气管;10—喷气杯;11—沉降器;12—滤筒

图 1 喷杯磨损测试系统示意图

Fig 1 Schematic representation of jet cup attrition test system

催化剂磨损测试实验过程按照 ASTM D5757-00 中的方法进行。磨损测试前准备好两个滤筒,分

别称重,将其中一个安装到沉降器出口。将上述预加湿后的样品装入喷杯中,打开进气阀并启动空压机,设置进气流量为 1.5 m<sup>3</sup>·h<sup>-1</sup>,开始磨损测试。分别在第 5、10、20、40 分钟时以备用滤筒换下装置上的滤筒,并将换下的滤筒称量后备用。1 h 后关闭进气阀,称量并计算滤筒的增量之和  $\sum \Delta m_i$ 。按下式计算样品磨损率 W:

$$W = \sum \Delta m_i / m_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中,  $m_0$  为催化剂原始质量。

催化剂颗粒形貌采用 Cambridge S360 型扫描电镜观察,加速电压为 10~15 kV。采用日本理学 LEM 型激光衍射粒度分析仪测定催化剂的粒度分布。催化剂颗粒纳米压痕采用 MTS Nano Indenter XP 型纳米力学探针和 Berkovich 三棱压头,设定最大压痕深度为 500 nm。在样品表面随机选定 5 点进行测试。采用 MH-6 型显微硬度计测定了催化剂颗粒的维氏硬度 H<sub>v</sub>,每个样品选取 3~4 点压痕,测试后取平均值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂颗粒的微观形貌

图 2 为催化剂 KD-DSN 和 MLC-500 颗粒微观形貌照片。MLC-500 初始样品外观为规则的球形颗粒,表面较光滑致密;而 KD-DSN 样品初始形貌呈不规则形状,表面很粗糙,疏松多孔,而且初始颗

粒粒径很不均匀。

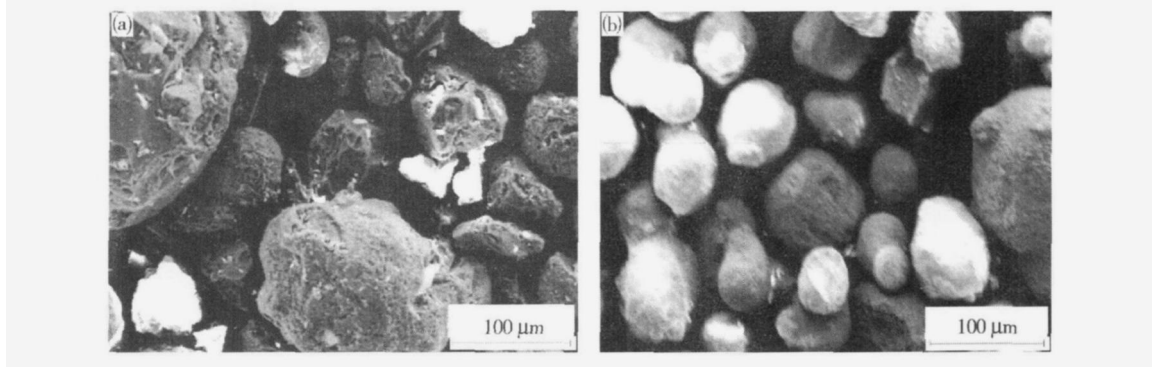


图 2 催化剂微观形貌照片: (a) KD-DSN; (b) MLC-500

Fig. 2 Morphologies of catalysts: (a) KD-DSN; (b) MLC-500

## 2.2 催化剂的机械强度与磨损率

由于粒度为几十微米的 FCC 催化剂是由诸多次微米或纳米级单体颗粒 (一次颗粒) 通过黏结剂结合而成的球形颗粒, 因此催化剂的机械强度与一次颗粒本身的强度和颗粒聚集体的黏结强度有关。传统显微硬度测试的压痕在微米尺度, 主要反映的是颗粒间的黏结强度。纳米压痕可以在更小的尺度范围内测试材料的力学性能, 给出次微米或纳米级一次颗粒本身的强度值<sup>[9-10]</sup>。通过两种不同尺度量级硬度测试方法相结合, 可以较全面地了解催化剂颗粒的机械强度和微观结构信息。

表 2 为催化剂样品机械强度和磨损率测试结果。从表中可以看出, DK-DSN 催化助剂的纳米硬度和弹性模量都小于 MLC-500。由于纳米压痕测试的分辨尺度为纳米量级, 因此在选定区域内, 通过局部二维平面内多点取值后, 可以较准确地反映单个次微米或纳米级原始一次颗粒的机械强度。测试结果说明, DK-DSN 催化助剂制备选取的原始物料的一次颗粒本身的机械强度较低。由于一次颗粒粒度较小, 其对催化剂磨损的贡献主要体现在一次颗粒的微观摩擦损耗, 磨损产生的粉体也更细小。由表 2 可以看出, KD-DSN 助剂的显微硬度值也远

表 2 FCC 催化剂机械强度和磨损率测试结果

Table 2 Mechanical strength and attrition rate of the FCC catalysts tested

催化剂	纳米压痕测试结果		显微硬度, $H_v$ /MPa	磨损率 /%
	弹性模量, $E_r$ /GPa	纳米硬度, $H$ /GPa		
KD-DSN	12.20	0.54	366	21.65
MLC-500	15.38	0.96	688	0.91

小于 MLC-500, 说明前者一次颗粒黏结强度较差, 所选取的黏结剂和制备条件都不适合制备强度较高的微球催化剂。由于黏结强度较差, 催化剂在高速流化条件下将更容易发生断裂或剥落, 造成严重磨损。

## 2.3 催化剂磨损前后粒度分布变化

流态化催化剂颗粒磨损行为主要由两种磨损机制支配, 即断裂机制和剥层机制。Ghardiri 等<sup>[6]</sup>认为, 断裂机制指固体颗粒在磨损过程中整体粉碎形成与原来尺寸处于同一数量级的几个较小部分的过程, 伴有一定细粉产生; 而剥层机制主要指颗粒表层 (包括边角、坑洼和凸起) 在切应力作用下逐渐从基体磨去的过程, 同时生成大量的细粉和碎屑。两种磨损机制中哪一个起主要作用取决于颗粒本身特性与其所处的流化环境条件。研究认为<sup>[6, 11]</sup>, 颗粒粒度分布的变化反映了其产生不同磨损机制的倾向, 断裂磨损后原有粒度峰下降较大, 在粒度高低值区产生明显的双峰分布, 而剥层磨损后原有粒度峰主要发生水平移动。图 3 为两种催化剂颗粒磨损前后的粒度分布图。

由图 3 可见, KD-DSN 磨损后粒度分布范围明显扩大, 粒度较大颗粒所占比例显著下降, 且高值粒度峰向低值区移动, 表现出混合磨损机制的特征。其粒度分布与三峰对数-正态分布曲线相符合, 较低粒度的两个峰主要由剥层磨损和初级断裂产物的二次断裂形成。相比之下, MLC-500 的粒度分布在磨损后仍然保持了较窄的单峰粒度分布, 只是整体向低值区平移了约  $10 \mu\text{m}$ , 这表明 MLC-500 在磨损实验中主要以剥层磨损为主, 表现出良好的耐磨性能。

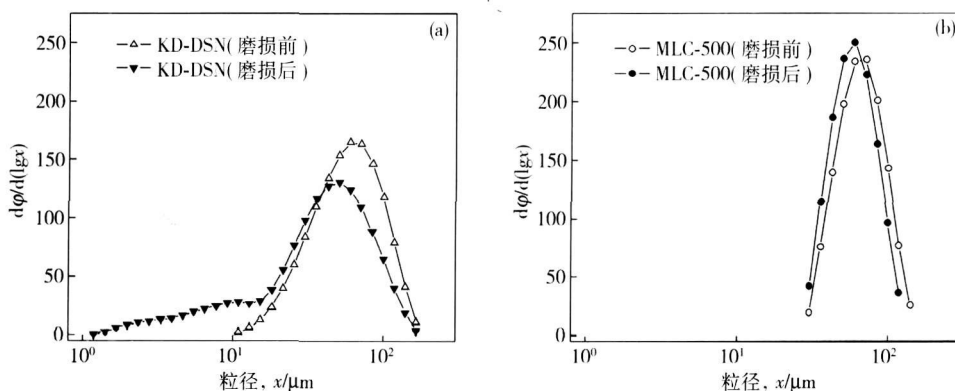


图 3 催化剂颗粒磨损前后的粒度分布. (a) KD-DSN; (b) MLC-500

Fig 3 Particle size distribution of the catalysts before and after the attrition test (a) KD-DSN; (b) MLC-500

### 2.4 催化剂磨损的时变规律

流化催化剂颗粒磨损通常可以分为两个阶段, 即初始的快速磨损阶段和稳态平衡磨损阶段<sup>[12]</sup>. 为考察两种催化剂建立磨损平衡的能力, 实验测试了两种催化剂磨损率随磨损时间的变化规律, 结果如图 4 所示. 抗磨损性能较好的催化剂 MLC-500 可以快速建立磨损平衡, 达到磨损平衡后, 催化剂的磨损率增幅很小, 保持稳定状态. 而 KD-DSN 助剂则需要较长的时间才能建立磨损平衡, 且进入磨损平衡状态后, 磨损率增幅仍然较大, 表现出线性增长的趋势.

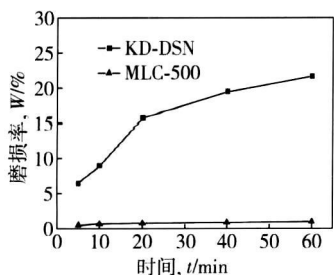


图 4 催化剂磨损率随磨损测试时间的变化曲线

Fig 4 Curve of the attrition rate of catalysts against attrition time

催化剂磨损率  $W$  与磨损时间  $t$  的关系可用 Gwyn 动力学方程表示<sup>[1]</sup>:

$$W = Kt^n$$

式中,  $K$  和  $n$  都为与材料磨损性能相关的常数. Gwyn 认为:  $K$  表明材料的起始磨损程度, 其大小由流化条件和材料原始状态决定; 而  $n$  表征了磨损随时间发展的快慢, 与磨损机制和材料耐磨性的变化直接相关. Neil 和 Bridgwater<sup>[13]</sup> 则指出,  $K$  正比于材料所受的正应力. 在不同磨损测试中, 催化剂颗粒表现出不同的磨损时变规律. 总的来说, 在以断裂机制为主的磨损过程中, 磨损率随时间的延长呈线性增长, 即  $n$  趋于 1; 而当剥层机制为主要磨损机制

时, 磨损率随时间的延长稳定在某一值, 即  $n$  小于 1 而趋于 0.

为便于比较不同催化剂磨损规律的时间参数并减少误差, 对 Gwyn 方程进行对数处理, 可得:

$$\lg W = \lg K + n \lg t$$

对实验数据作线性拟合后的结果如图 5 所示. 根据拟合所得直线的斜率和截距分别求出  $K$ 、 $n$  值, 列于表 3 中.

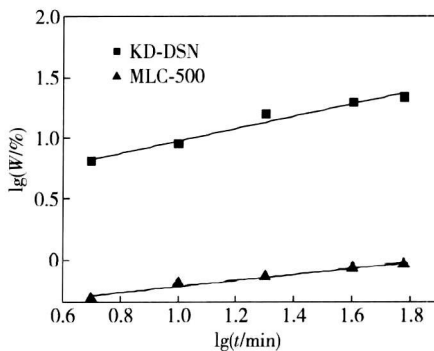


图 5 磨损率与时间的对数关系

Fig 5 Logarithmic relation between attrition rate and test time

表 3 磨损 Gwyn 方程的参数  $K$ 、 $n$  的拟合结果

Table 3 Fitting results of constants  $K$ 、 $n$  in the Gwyn equation

催化剂	$K$	$n$
KD-DSN	1.593 1	0.509 6
MLC-500	0.625 3	0.247 7

由表 3 催化剂磨损 Gwyn 动力学方程的拟合结果可知, 催化剂 MLC-500 和助剂 KD-DSN 的  $n$  值分别为 0.247 7 和 0.509 6, 表明两种催化剂颗粒的流化磨损行为均受到表面剥层和体断裂混合磨损机制的支配. 根据 Gwyn 方程参数的物理意义,  $K$  值的大小代表材料颗粒本身的原始状态如表面粗糙度、裂纹数量和致密度决定的磨损倾向; 而  $n$  值则代表颗粒在磨损过程中建立磨损平衡的能力, 因而与裂

纹萌生和已有裂纹传播的难易程度相关,同时还与球体颗粒内部原始粒子机械强度以及彼此间的结合强度有关,而这些结构性质都是由催化剂本身的组分和生产过程所决定的。KD-DSN样品较大的K值正好反映了其表面粗糙、疏松多孔的结构特征。由Weeks和Dumbill<sup>[8]</sup>的研究结果可知,n值大的颗粒发生体断裂磨损的倾向较大。因此,从Gwyn动力学方程拟合得到较大的n值也可以说明KD-DSN以断裂磨损机制为主,而n值较小的催化剂MLC-500的磨损机制则主要为表面剥层磨损为主,这些结果与催化剂颗粒磨损前后粒度分布变化规律分析所得到的结果具有很好的对应关系。同时,根据前面对催化剂颗粒的纳米压痕和显微硬度测试可知MLC-500催化剂具有较高的机械强度,说明其抵御磨损发展的能力较强,可以快速建立稳定的磨损平衡状态;而KD-DSN助剂表面粗糙、疏松多孔,而且其纳米硬度和显微硬度都较低,致使其初始抗磨性能和抵御磨损发展的能力都较差。

### 3 结论

(1) FCC催化剂的磨损行为与催化剂颗粒的表面状态、原始裂纹以及机械强度等因素相关,通过纳米压痕力学性能测试和微米量级显微硬度测试,可以更加全面地表征催化剂颗粒的机械强度和微观结构信息,这对催化剂制备过程中的活性组分、黏结剂、成型助剂等物料选取和制备工艺都具有重要的指导意义。

(2) 喷杯磨损测试表明,两种催化剂颗粒磨损的时变规律符合Gwyn对数方程。通过分析方程的特征参数K、n值的拟合结果和磨损实验前后颗粒粒度分布的变化规律发现:机械强度较高的催化剂MLC-500的磨损机制主要为表面剥层磨损;而强度较差的KD-DSN助剂呈现混合磨损的特点,且以断裂磨损机制为主。

(3) 通过对催化剂微观形貌、机械强度以及喷杯磨损测试等方面的分析表征,可以对FCC催化剂在实际装置上的磨损行为作出模拟和预测,为催化剂的开发提供可靠的实验数据和参考依据。

### 参 考 文 献

- [1] Boerefijn R, Gudde N J, Ghadiri M. A review of attrition of fluid cracking catalyst particles. *Adv Powder Technol* 2000, 11(2): 145
- [2] Chen J W, Cao H H. *Catalytic Cracking Technology and Engineering*. Beijing: China Petrochemical Press, 1995  
(陈俊武, 曹汉昌. 催化裂化工艺与工程. 北京: 中国石化出版社, 1995)
- [3] Luo Y, Zhang R C. Control of catalyst abrasion and run-off happened in Jingmen DCC unit. *Pet Process Petrochem* 2001, 32(12): 25  
(罗勇, 张瑞驰. 荆门催化裂解装置催化剂磨损和跑剂的控制. 石油炼制与化工, 2001, 32(12): 25)
- [4] Shi G J. Causes of catalyst run-off and countermeasures. *Pet Refin Eng* 2007, 37(3): 25  
(石功军. 催化裂化装置催化剂跑损量大的原因及解决措施. 炼油技术与工程, 2007, 37(3): 25)
- [5] Gong M Y, Li X G, Du W, et al. Research progress on fluid catalyst attrition. *Tribology* 2007, 27(1): 91  
(公铭扬, 李晓刚, 杜伟, 等. 流化催化剂磨损机制的研究进展. 摩擦学学报, 2007, 27(1): 91)
- [6] Ghadiri M, Ning Z, Kenter S J, et al. Attrition of granular solids in a shear cell. *Chem Eng Sci* 2000, 55(22): 5445
- [7] Zhao R, Goodwin J G, Jothimuniesan K, et al. Comparison of attrition test methods: ASTM standard fluidized bed vs jet cup. *Ind Eng Chem Res* 2000, 39(5): 1155
- [8] Weeks S A, Dumbill P. Methods speeds FCC catalyst attrition resistance determination. *Oil Gas J* 1990, 88(16): 38
- [9] Zhao Q X, Sun W, Zheng K R, et al. Comparison for elastic modulus of cement ground granulated blast-furnace slag and fly ash particles. *J Chin Ceram Soc* 2005, 33(7): 837  
(赵庆新, 孙伟, 郑克仁, 等. 水泥、磨细矿渣、粉煤灰颗粒弹性模量的比较. 硅酸盐学报, 2005, 33(7): 837)
- [10] Arteaga P A, Ghadiri M, Lawson N S, et al. Use of nanoindentation to assess potential attrition of particulate solids. *Tribol Int* 1993, 26(5): 305
- [11] Zhao R, Goodwin J G, Oukaci R. Attrition assessment for slurry bubble column reactor catalysts. *Appl Catal A* 1999, 189(1): 99
- [12] Mastellone M L, Arena U. Carbon attrition during the circulating fluidized bed combustion of a packaging-derived fuel. *Combust Flame* 1999, 117(3): 562
- [13] Neil A U, Bridgwater J. Towards a parameter characterizing attrition. *Powder Technol* 1999, 106(1): 37