

提高催化剂中硅含量的准确性

陈文霞 姚世飞

中海石油舟山石化有限公司 浙江 舟山 316015

摘要: 为了保护催化剂的使用与活性,分析催化剂中的金属含量尤为重要。催化剂的活性和选择性,导致催化剂的烧结和失效。建立一个符合生产需要的催化剂中硅含量的分析标准,是装置运行的关键。通过提高催化剂中硅含量的测定准确性,可以为催化剂的研发、制备和应用提供有力的数据支持,从而推动相关领域的技术进步和经济发展。

关键词: 活性; 准确性; 硅含量

1 课题背景

加氢催化剂在使用过程中硅含量过高时,倒致失效^[3],致使柴油等数据处于卡边状态。硅含量会导致催化剂的活性降低、选择性变差并可能引发催化剂的失活,建立一个可行性的催化剂硅含量分析的标准,对硅含量进行严格的限制是确保贵金属催化剂有效稳定运行的关键。

通过与NB-SHT 0863-2013《流化催化裂化催化剂中化学元素X射线荧光光谱法测定方法》进行对比,找出合适的温度与取样量,建立一个适合舟山石化分析催化剂中硅含量分析的标准。

2 现状调查

硅的存在会降低催化剂的活性和选择性,导致催化剂的烧结和失效。具体来说,硅杂质可能会占据催化剂的活性位点,阻碍反应物与催化剂的有效接触,从而降低催化效率^[1]。此外,硅还可能影响催化剂的物理性质,比如表面积和孔结构,进一步影响催化性能。为了提高催化剂中硅含量测定的准确性,采用了一种高效的测定方法。

在测定方面,可以采用一种快速且准确的方法,如分光光度法。这种方法通过强碱溶液溶解催化剂样品和高纯二氧化硅标准品,在酸性条件下加入显色剂进行反应,然后测定吸光度,利用标准曲线换算出样品中的硅含量。

催化剂中硅含量的分析是评估催化剂质量的重要一环。硅作为催化剂中的主要杂质元素之一,通常以硅酸盐的形式存在,其含量会直接影响催化剂的活性和选择性,进而影响裂化产物的质量和工艺经济性。

3 课题目标设定与完成情况

上述工作中的实际问题,使得小组分析催化剂中硅含量的课题,建立一个可行性的催化剂硅含量分析的标准,对硅含量进行严格的限制是确保贵金属催化剂有效稳定运行的关键。该方法相较于传统的二氧化硅碱熔融

法,具有样品处理温度低、速度快、操作简便等优势。通过优化实验条件,如选择合适的酸碱度、反应时间和温度等,可以进一步提高测定的准确性。此外,采用高纯度的试剂和标准品,以及严格控制实验过程中的误差来源,也是确保测定结果准确性的重要因素。

4 原因分析

精制、改质的硅含量偏高,及时准确有效地分析催化剂的硅含量保护装置上催化剂很关键,质检中心在现有分析基础上建立一个可行的分析方法很重要。温度高过高、过低,找到合适的温度点、样品的预处理、煅烧时间的长短,现阶段化验室要求分析催化剂中的硅含量,符合分析要求的有分析方法。研究采用X射线荧光光谱法(XRF)、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)等先进光谱技术,这些技术具有高精度和高灵敏度,能够准确测定催化剂中的硅含量。

5 要因确认

分析标准SH/T 1829-2006等离子原子发射光谱法,分析标准NB-SHT 0863-2013X射线荧光光谱法(XRF)[1],原子吸收光谱法、分光光度法、化学分析法。其中最为常用的是X射线荧光光谱法(XRF)。现阶段质检中心需寻求出一个适合分析催化剂中硅含量的分析方法。依据SHT 0706-2001燃料油中铝和硅含量测定法(电感耦合等离子体发射光谱及原子吸收光谱法)^[2]和GBT 34099-2017残渣燃料油铝硅钒钙锌磷铁镍钠的检测,其中均有对硅含量分析的步骤。预处理的时间、确保样品均匀、选择合适的溶剂、加热的温度与时间长短去除干扰物质,找到能够实现方法代替XRF,既确保数据准确性、满足重复性要求,又能解放劳动力、提高职业健康保护,是本课题最为关键和核心的问题。

6 对策制定

需要明确在催化剂硅含量测定过程中可能存在的问

题，如测定方法的不准确、样品处理过程中的污染或损失、仪器精度不足以及操作人员的误差等。保证分析催化剂中硅含量的准确性，对分析中出现的因素进行分析如下：

6.1 确保样品均匀

催化剂样品往往是不均匀的，因此在进行测定前，我们需要将样品进行充分的研磨和混合，以确保取样的代表性。

6.2 选择合适的溶剂

根据催化剂的性质，选择合适的溶剂进行溶解。比如，对于某些酸性催化剂，我们可以选择盐酸或硫酸行溶解。

6.3 加热的温度与时间长短

对于分析催化剂中硅含量最为关键的一步，加热时间的长短，煅烧的充分性，结果的准确性很重要。

6.4 去除干扰物质

在预处理过程中，我们需要去除可能干扰硅含量测定的物质，如重金属离子、有机物等。这可以通过加入掩蔽剂、进行离子交换或萃取等方法来实现。

以上的原因分析而言，针对实施情况。找出一个合适的标准，准确分析出催化剂中硅含量的标准。

7 对策实施情况

严格控制原料质量：确保所使用的硅源和其他原料的质量稳定可靠，避免引入杂质。优化制备条件：在制备过程中，严格控制温度、压力、时间等条件，确保制备过程的稳定性和可重复性。加强质量检测：对制备好的催化剂进行严格的质量检测，包括硅含量的测定和其他性能指标的测试，确保催化剂的质量符合要求。研究不同制备条件（如温度、压力、时间等）对催化剂中硅含量准确性的影响，以确定最佳的制备条件。通过优化制备工艺，减少制备过程中的误差和不确定性，从而提高硅含量的准确性。

还有其他研究致力于优化现有的硅含量测定方法，如通过改进样品处理步骤、优化测定条件或引入先进的仪器设备等手段，来提高测定的准确性和精密度。这些研究通常涉及对测定过程中的各种影响因素进行系统的分析和优化，以确保测定结果的准确性和可靠性。

7.1 预处理时间

样品预处理分析的时间，它包括了从样品预处理到测定结果出来的整个过程的时间。这同样会受到测定方法和样品特性的影响。

7.2 分析的温度

不同的催化剂需要不同的分析温度，才能使样品

完成消解，分析的结果才能符合要求。找出适合的温度^[3]。温度过高、过低，会导致分析数据的准确性，缺少代表性。

7.3 加热的时间

时间的长短会导致样品的煅烧不完全，导致分析结果没有代表性。

7.4 环境与其他因素

我们还需要考虑一些可能影响测定结果的因素，比如样品中的杂质、测定环境的温度、湿度等。通过优化测定步骤和条件，我们可以减少这些因素的影响，提高测定结果的准确性。

8 效果检查与验证

8.1 催化剂样品的预处理

在催化剂研究领域，提高硅含量准确性的重要性不言而喻。准确的硅含量测定不仅有助于深入了解催化剂的组成和结构，还可以为催化剂的性能优化和制备工艺改进提供有力支持。因此，未来可以期待更多关于催化剂中硅含量准确性提高的研究成果涌现，以推动催化剂科学和技术的持续发展。

一般来说，催化剂样品的预处理步骤包括烘干、研磨（如果样品不够细的话）、溶解、过滤（如果需要去除不溶物）等。

不论样品是圆形还是方形，都需要确保在预处理过程中样品是均匀的。这可以通过充分的研磨和混合来实现。对于方形样品，如果其边缘有棱角或不平整，可能会更容易吸附杂质，因此在预处理过程中需要更加仔细地去除这些干扰物质。加氢催化剂中大多是圆形的，考虑到颗粒的大小，进行预处理。

8.2 催化剂样品加热温度与时间

430.550。650。选取分析的加氢催化剂是呈黑色，圆形，小颗粒。

加氢催化的温度是430℃，重整是550℃。选取了这两个温度，消解不完全加做一个650℃。

表1 催化剂样品加热温度与时间表

序号	温度	时间	样品状态	备注
1	430℃	1小时	颜色未变，样品煅烧不充分	
2		2小时	颜色未变，样品煅烧不充分	

续表:

序号	温度	时间	样品状态	备注
3	550℃	1小时	稍微变色	
4		2小时	样品煅烧完全, 几乎看不到黑色	
5	650℃	1小时	样品煅烧完全	
6		2小时	样品煅烧完全	

因为煅烧过程中温度不够高或者时间不够长,导致催化剂内部的有机物没有充分燃烧掉。另外,还有可能是催化剂本身的性质导致的。有些催化剂的晶相或结构在煅烧过程中发生了变化,但颜色并没有明显的改变。或者呢,催化剂中可能含有一些难以燃烧或氧化的杂质,这些杂质也会让催化剂保持黑色啦。以上的煅烧温度来说,550℃煅烧2小时,已达到燃烧完全的要求。^[1]

8.3 催化剂样品取样量:

依据GBT 34099-2017残渣燃料油铝硅钒钙锌磷铁镍钠的检测,要求煅烧后的灰分量有5mg-50mg灰分量。从8.2煅烧的时间来看,550℃2小时后的催化剂样品具有代表性。分别研磨后的1g和5g进行取样。

中国石化(大连)石油化工研究院SQX分析结果如下:样品R2102二层催化上:7.73%,样品样品R2102二层催化剂中:8.23%。依据分析标准NB-SHT 0863-2013中精密度值要求,二氧化硅结果之间相对误差不大于0.37%,数据重复性结果在10%之内。样品R2102二层催化上,天化院的结果7.73%,10%的结果为7.00~8.50之间。质检中心分析一组数据在重复性范围内。样品R2102二层催化剂中二氧化硅的8.23%的10%在7.74~9.05之间,样品R2102二层催化剂中的二氧化硅含量均在分析重复性范围内。从以上分析而言,此取样量可行。

8.4 对于消解的方式

以上分析样品煅烧后,进行消解的方式均为GBT 34099-2017残渣燃料油铝硅钒钙锌磷铁镍钠的检测:

首先,取出铂坩埚冷却至室温,加入0.4g助熔剂并使与灰分混合。再将铂坩埚放入已预热到925℃±25℃的马

弗炉内5min。取出,确保助熔剂与灰分已充分接触,再将铂坩埚放入马弗炉内,在925℃±25℃下加热10min。

然后,取出铂坩埚,待熔融物冷却至室温后,加入50mL酒石酸-盐酸混合溶液。最后,溶液冷却后转移到100mL容量瓶中,用去离子水清洗铂坩埚数次确保试样全部转移,然后用水稀释至刻度,将定容后的溶液转移到100mL塑料瓶中。利用金属分析的原理,对催化剂中的硅含量进行检测。

8.5 利用催化剂分析氯分析的原理进行消解

首先准确称取0.5~1g(称准至1.0mg)催化剂于120ml特氟隆熔样器中,加20%硫酸溶液30ml。

其次把压力密封圈平面朝下放于器皿上,把盖子拧紧至手感紧为止。然后把熔样器放于微波炉圆盘上,把特氟隆导管插入盖子的顶部并旋紧,导管的另一端插入收集器中。

最后参数设定好以后,按“start”,仪器自动开始熔样,待熔样完毕后,冷却熔样器30分钟左右。

数据分析的样品为样品R2102二层催化剂中。天化院的结果为样品样品R2102二层催化剂中:8.23%,10%在7.74~9.05二氧化硅含量。通过金属消解分析出来的数据在重复性范围内。

9 巩固措施制定情况

为了确保采样代表性,需要准备各种准确的采样设备和工具,提前校准和调试;采样人员还要佩戴好个人防护装备,了解现场的安全规定。

不论样品是圆形还是方形,都需要确保在预处理过程中样品是均匀的。这可以通过充分的研磨和混合来实现。对于方形样品,如果其边缘有棱角或不平整,可能会更容易吸附杂质,因此在预处理过程中需要更加仔细地去除这些干扰物质。

催化剂样品的加热时间与温度,反映出样品分析过程中消解的完全性,分析时结果有无误差。

结束语

在现有的基础上分析的数据与天院的数据在重复性范围内,今后需通过更多的对比数据去验证这个方法的可行性。催化剂活性的失效可否对于公司而言是非常重要的,时时监控其中的金属含量,是一个长远的过程。^[2]

参考文献

- [1] 石油化工科学研究院,裴乙琦,X射线荧光光谱法测定沸石及沸石催化剂中硅、铝含量
- [2] 《山西化工》,张宝琪,催化剂和原料铝基中硅的光谱直接测定
- [3] 《石油炼制与化工》,加工劣质石脑油的加氢精制催化剂失活原因分析