

浸渍方式对 Mo-Ni/ γ -Al₂O₃ 加氢处理催化剂性能的影响

唐兆吉^{1*}, 姜艳², 杨占林¹, 王继锋¹

(1. 中国石油化工股份有限公司抚顺石油化工研究院, 辽宁抚顺 113001;

2. 中国石化催化剂公司抚顺分公司, 辽宁抚顺 113122)

摘要:以 γ -Al₂O₃ 为载体, 分别采用超声浸渍法和常规浸渍法制备催化剂。通过 NH₃-TPD、TPR、N₂ 吸附、X 射线衍射、XPS 等手段对催化剂的孔结构和理化性质进行分析, 考察了浸渍方法对催化剂使用性能的影响。结果表明: 超声浸渍法制备的催化剂比表面积和孔体积增加, 酸量变大, 提高了催化剂的反应活性; 活性组分与载体间相互作用力减小, 使活性组分易于还原; 同时 MoS₂ 片晶层数增多, 平均长度缩短, 可改善活性组分的分散性, 活性中心的数目增加。催化剂评价结果表明, 与常规浸渍法相比, 超声浸渍法制备的催化剂的使用性能得到很好的改善。

关键词: 加氢催化剂; 超声浸渍; 反应性能

中图分类号: TE624.9+3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)07-0105-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.07.024

Influence of impregnation method on the performance of Mo-Ni/ γ -Al₂O₃ hydrotreating catalyst

TANG Zhao-ji^{1*}, JIANG Yan², YANG Zhan-lin¹, WANG Ji-feng¹

(1. SINOPEC Fushun Research Institute of Petroleum and Petrochemicals, Fushun 113001, China;

2. Fushun Division, Sinopec Catalyst Co., Ltd., Fushun 113122, China)

Abstract: Using γ -Al₂O₃ as carrier, catalysts are prepared by ultrasonic impregnation method and conventional impregnation method respectively. The pore structure and physical/chemical properties of prepared catalysts are characterized by NH₃-TPD, TPR, N₂ adsorption, X-ray diffraction and XPS respectively. The influences of impregnation way on the service performance of catalysts are investigated. The results show that the catalyst prepared by ultrasonic impregnation method has higher specific surface area, larger pore volume, bigger acid amount, improved reactivity, and smaller interaction force between active component and carrier. The active components of this catalyst prepared by ultrasonic impregnation method are easier to restore. At the same time, it has more MoS₂ crystal layers and shorter average length. It can improve the dispersion of active components and increase the number of active centers. Compared with the conventional impregnation method, the catalyst prepared by ultrasonic impregnation method has better performances.

Key words: hydrogenation catalysts; ultrasonic impregnation; reaction performance

活性金属相同的催化剂由于制备方法和制备条件的差异会引起催化剂的性能有很大不同, 主要体现在催化剂的表面性质的变化^[1-3]。这些变化主要指催化剂酸量、孔径分布及活性组分在载体表面分散状态的不同等, 从而引起催化剂的反应活性存在较大差异。

负载型催化剂的常规制备方法是采用金属活性组分的盐溶液浸渍多孔性载体, 经干燥、焙烧得到成品催化剂。然而, 常规浸渍方法制备的催化剂往往活性组分的分散度较低, 活性组分与载体之间作用力强等特点, 进而影响了催化剂性能的有效发挥。近年来, 超声波空化作用的物理和化学效应对催化剂表面性质的影响受到人们的广泛关注和应用^[4]。制备过程中使用超声波能增加催化剂的酸量, 提高

催化剂的比表面积, 使活性组分的分散度变大, 更好地改善催化剂的使用性能。

笔者利用超声浸渍和常规浸渍 2 种方式进行催化剂制备, 并利用 BET、NH₃-TPD、H₂-TPR、XPS、HRTEM 等手段考察了浸渍方式对催化剂性能的影响。

1 试验部分

1.1 催化剂制备

按照实验室常规方法配制 Mo-Ni-P 金属浸渍液, 称取 γ -Al₂O₃ 载体 30 g, 装入 100 mL 的锥形瓶中, 采用过饱和浸渍方法, 浸渍液的质量为催化剂质量的 2 倍, 即浸渍液的用量为 60 mL, 再将锥形瓶置于超声波清洗器中辐射 1 h, 体系温度控制在 30℃,

超声波功率为 150 W, 频率为 40 Hz。最后, 将浸渍后的载体在 120℃ 的干燥箱中干燥 3 h, 450℃ 的马弗炉中焙烧 2 h, 得到成品催化剂, 记为 CB-1。在不使用超声波的条件下, 采用常规的等体积浸渍法制备的催化剂记为 CG-1。2 种不同浸渍方法制备的催化剂金属质量分数相同, 氧化铝质量分数为 23.5%, 氧化镍的质量分数为 4%。

1.2 催化剂表征

利用 Micromeritics 公司生产的 ASAP 2400 物理吸附仪测定样品的比表面积及孔体积, 测试前样品在 1×10^{-4} Pa 下, 150℃ 抽真空活化 10 h 以上, 样品的比表面积用 BET 方法计算, 微孔体积和比表面积用 t-plot 方法进行计算, 总孔体积由相对压力为 0.98 时的液氮体积计算, 中孔体积和比表面积由总孔容积和 BET 比表面积分别减去微孔体积和微孔比表面积得到。

NH₃-TPD 分析采用美国 Micromeritics 公司生产的 AutoChem2910 型化学吸附仪。样品装填量为 100 mg, 载气为氦气, 监测器为热导池。样品在 600℃ 的氦气气氛中预处理 1 h, 然后在 120℃ 吸附 NH₃ 直至饱和, 程序升温速率为 8℃/min。

TPR 表征采用美国 Altamira 公司生产的 AMI-200 型全自动化学吸附仪, 5%~95% H₂-Ar 作为反应气, 高纯氩气为载气。先将试样在 485℃ 下恒温处理 1 h, 然后以 10℃/min 的速率升温至 700℃。

HRTEM 表征采用日本生产的 JEM-2100 型高分辨率透射电镜, 加速电压为 200 kV, LaB6 灯丝, 点分辨率为 0.23 nm, 测量时取出少量催化剂于玛瑙研钵中压细后超声波分散于乙醇溶液中, 然后取少量的悬浮液置于涂炭铜筛网上制样分析。

X 射线光电子能谱 (XPS) 测试采用美国热电公司生产的 Multilab 2000 型能谱仪, Mg K_α 射线, 分析室真空度大于 1×10^{-6} Pa, 以 C 1s (284.6 eV) 为内标, 校正核电效应, XPS 谱图的拟合分析采用 XPSPEAKs 4.1 软件。

X 光衍射 (XRD) 测试采用日本理学公司生产的 D/max 2500 型 X 光衍射仪, 测试条件: 电压为 40 kV, 电流为 80 mA, 选用 CuKα 靶, 入射波长为 0.154 05 nm。

1.3 催化剂的评价

催化剂的评价在微型反应装置上进行, 原料油经双柱塞微量泵进入气化室, 与氢气混合后进入预热室, 预热后进入内径 10 mm、长 500 mm 的不锈钢反应器。反应器上下两端填充石英砂, 中间恒温段

填充 16~30 目催化剂, 催化剂装填量为 6 mL。

催化剂的预硫化采用 2 段升温过程: 第 1 段为 230℃, 恒温 4 h; 第 2 段为 340℃, 恒温 4 h。以溶有质量分数为 5% 的二甲基二硫醚的煤油作为硫化油。

原料油为催化裂化柴油 (氮质量分数为 1 000 μg/g, 硫质量分数为 3 800 μg/g), 在压力为 4.0 MPa, 温度为 340℃, 体积空速为 1.94 h⁻¹, 氢油体积比为 650:1 的条件下进行反应。催化剂的活性稳定后进行取样, 取样间隔时间 2 h, 分析产物中的氮 (硫) 质量分数, 计算脱氮 (硫) 率。

2 结果与讨论

2.1 催化剂结构及酸量表征

分别对超声浸渍法制备的催化剂和常规浸渍法制备的催化剂进行 N₂-物理吸附测试和程序升温脱附 (NH₃-TPD) 测试, 结果如表 1 所示。

表 1 不同浸渍方法制备催化剂的物化性质

催化剂	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	孔容/(cm ³ ·g ⁻¹)	孔径/nm
CG-1	155	0.35	91.5
CB-1	201	0.40	79.7

从表 1 可以看出, 与常规方法制备的催化剂相比, 超声浸渍法制备的催化剂的孔容和比表面积较大, 有利于金属活性组分在催化剂表面的分散, 进而提高催化剂反应的活性。其原因是超声波的空化效应产生瞬间的高温高压, 这种作用能够降低浸渍液的黏度, 使活性组分快速向载体孔内扩散, 进入载体较深的孔道, 使载体的比表面高效利用。活性组分将达到最大吸附量, 并能均匀分布在载体表面^[5]。因此, 超声浸渍法制备的催化剂表面积和孔容均大于普通浸渍法制备催化剂。

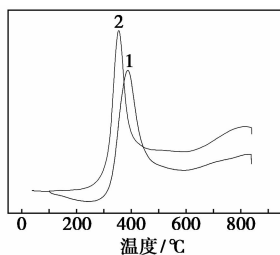
催化剂中酸类型和酸量的大小与载体中 Al 原子的氧配位数有直接的关系, 在相同的 Al 原子数时, 其配位数增加, 高配位酸中心数量变大, 催化剂酸性越强^[6]。不同浸渍方法催化剂的酸量如表 2 所示。从表 2 可以看出, 超声浸渍法制备的催化剂与常规浸渍法制备的催化剂相比, 中强酸的酸量显著增加, 主要原因是在超声波的空化作用下, 有利于六配位的 Al 原子形成正八面体结构的酸中心, 酸量变大^[6]。中强酸酸量增加有利于反应过程中大分子化合物的侧链断裂和转移, 提高催化剂的氢解性能^[7]。

表2 不同浸渍方法催化剂的酸量 (mmol·g⁻¹)

Item	CG-1	CB-1
酸量(150~250℃)	0.42	0.41
酸量(250~400℃)	0.15	0.18
酸量(>400℃)	0.04	0.04
总酸量	0.62	0.63

2.2 催化剂的TPR表征

H₂-TPR 表征能反映金属组分还原性能以及金属组分与载体间的相互作用情况^[8]。为了研究不同方法制备催化剂的活性组分与载体间的相互作用以及催化剂活性组分可还原的难易程度,对不同方法制备的催化剂进行 TPR 表征,结果如图 1 所示。



1—CG-1; 2—CB-1

图1 不同浸渍方法制备的催化剂 TPR 谱图

还原峰峰顶温度的高低能够反映活性组分与载体间的相互作用力大小,峰顶温度高说明活性组分与载体间的作用力大,硫化过程中较难还原;而还原峰温度低说明活性组分与载体间作用力较弱,易于硫化和还原。硫化度越高,能够产生更多的高活性 Ni-Mo-S 活性中心。从图 1 可以看出,超声浸渍法制备的催化剂物种还原温度与常规浸渍法制备的催化剂相比,提前约 30℃ 左右,说明超声法制备的催化剂金属与载体间的相互作用力较弱,易于还原,能够提高催化剂的反应活性。

2.3 催化剂 XPS 表征

为了更清楚地研究催化剂的表面活性和硫化程度,对 2 种不同方法制备的催化剂进行了氧化态和硫化态的 XPS 表征,将 XPS 拟合结果进行分析计算,通过归一化法得到 2 种催化剂表面不同价态 Mo 元素的质量分数及硫化度,结果如表 3 和表 4 所示。

表3 氧化态催化剂表面 Mo、Ni 与 Al 的原子物质的量的比

催化剂	$n(\text{Mo})/n(\text{Al})$	$n(\text{Ni})/n(\text{Al})$
CG-1	0.11	0.03
CB-1	0.15	0.05

XPS 测定的 2 种不同方法制备的氧化态催化剂表面 Mo/Al 与 Ni/Al 原子物质的量比如表 3 所示。从表 3 中可以看出,超声浸渍法制备催化剂表面 Mo 及 Ni 原子的物质的量均大于普通浸渍法制备的催化剂,原因是浸渍过程中引入的超声波产生了空化效应,这种空化效应的作用生成了高温、高压的极端条件,使浸渍液瞬间产生冲击波和微射流,通过能量传递在载体表面和内部形成巨大压力,使载体受到强大机械作用,孔道内气体排出,活性组分能够均匀高效地分布在其表面,形成更多的加氢活性位,提高了活性组分的有效利用率。

表4 硫化态催化剂表面不同价态 Mo 元素的质量分数及硫化度

催化剂	$w(\text{Mo})/\%$			硫化度/%
	4+	5+	6+	
CG-1	58.1	26.0	15.9	75.6
CB-1	74.5	15.7	9.8	86.8

由表 4 可以看出,超声浸渍法制备的催化剂硫化后 Mo⁴⁺ 质量分数与常规方法制备的催化剂相比显著增大,与表 3 中给出的 Mo/Al、Ni/Al 原子物质的量比变大相一致。Mo⁴⁺ 质量分数高,催化剂硫化程度变大,高活性前驱体的数量变多,同时超声浸渍法制备的催化剂表面 Ni 元素的质量分数也高,说明 Ni 原子在硫化钼片晶边、角和棱位数目多,能够产生更多加氢活性相,提高了反应活性。

2.4 催化剂的 HRTEM 表征

不同制备方法制备的催化剂的硫化态 HRTEM 照片如图 2 所示。每组催化剂选取 10 张电镜照片进行统计计算,得到硫化态催化剂中 MoS₂ 晶粒的平均长度和平均堆叠层数。平均长度(LA)由公式 $LA = \sum YiLi / \sum Yi$ 计算得到,其中, Yi 为片层长度为 Li 的片层数; MoS₂ 片晶的平均层数(NA)由公式 $NA = \sum BiNi / \sum Bi$ 计算得到,其中, Bi 为具有 Ni 层的 MoS₂ 颗粒数。结果如表 5 所示。

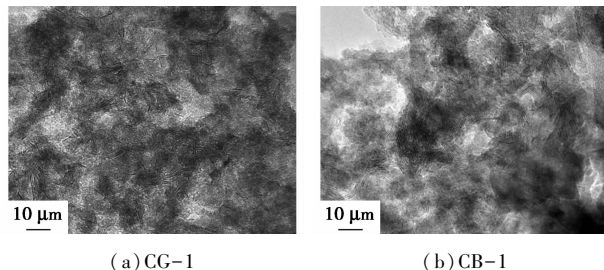


图2 硫化态催化剂 CG-1 和 CB-1 HRTEM 电镜照片

表 5 MoS₂ 片晶的平均层数和平均长度

催化剂	NA	LA/nm
CG-1	2.48	6.02
CB-1	3.56	5.32

从图 2 可以看出,催化剂 CG-1 中 MoS₂ 晶粒分布不均匀,层数主要集中在 2~3 层;而催化剂 CB-1 中 MoS₂ 晶粒数量较多,层数主要集中在 3~6 层,片晶长度相对较短。从表 5 可以看出,CG-1 催化剂的 MoS₂ 片晶的平均层数较少,只有 2.48 层,而平均长度较长为 6.02 nm;超声浸渍法制备的催化剂 CB-1 的 MoS₂ 片晶的平均层数为 3.56,片晶长度为 5.32。MoS₂ 片晶层数高、长度短可以说明催化剂上活性组分晶粒小,在载体表面分散性好,易形成高活性加氢活性中心,有助于提升催化剂加氢性能^[9-12]。

2.5 XRD 表征结果

超声浸渍法和常规浸渍法制备催化剂的 XRD 谱图如图 3 所示。

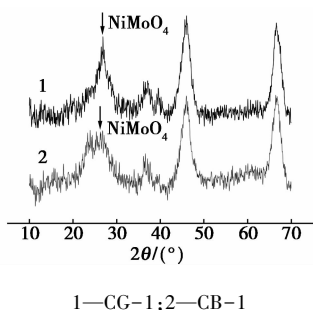


图 3 不同方法制备催化剂的 XRD 谱图

由图 3 可以看出,常规浸渍法制备的催化剂 NiMo₄ 特征峰强度高于超声浸渍法制备的催化剂,并且超声浸渍法制备的催化剂 NiMo₄ 特征峰的半峰宽大于常规浸渍法制备的催化剂。说明超声波的介入使活性组分的晶粒度变小,在载体表面的分散均匀,能够改善催化剂的使用性能。原因是在超声波传递过程中,浸渍液中的微观气泡经历了成核、振荡、扩大、收缩及崩溃的相应阶段,空化泡崩溃的瞬间在其周围的极小空间产生高温、高压以及温度变化率高的极端环境,同时伴随产生强烈的冲击波和高速的微射流,这种条件产生的能量改变活性组分在催化剂表面的存在形态,能够使活性组分晶粒度变小,均匀分散在载体表面,产生更多的活性中心^[13]。

2.6 催化剂的加氢活性

不同浸渍方法制备的催化剂的活性如表 6 所示。由表 6 可看出,超声浸渍法制备的催化剂加氢脱氮和加氢脱硫活性均大于常规浸渍法制备的催化

剂,并且原料油的总芳烃转化率也有相同的变化趋势。主要原因是超声浸渍法制备的催化剂酸量适宜,金属分散度与硫化度得到较好的匹配,使其具有更高的本征活性和更多的活性中心,改善了催化剂的加氢活性。

表 6 不同浸渍方法制备的催化剂的活性

催化剂	相对脱氮活性/%	相对脱硫活性/%	芳环转化率/%
CG-1	100	100	45.6
CB-1	126	118	63.6

注:温度为 340℃,反应压力为 4.0 MPa,体积空速为 1.94 h⁻¹,氢油体积比为 650:1。

3 结论

(1)采用超声浸渍法制备的催化剂改善了其表面性质,使表面积和孔体积增大;中强酸含量的增加,改善了催化剂在反应过程中氢解作用,提高反应活性。

(2)在超声波的作用下,活性组分与载体间的作用力减弱,使活性组分易于硫化和还原,同时,显著提高了活性组分在载体表面的原子物质的量的比,使其得到良好的分散。硫化后的催化剂兼具 MoS₂ 片晶层数较多、平均长度较短的特点。片晶层数高,对大分子物质在活性位上吸附有利;平均长度短,有利于活性组分的分散,增加了反应中心的数目。

(3)超声作用下制备的催化剂的硫化度和分散度得到良好的匹配,形成较多高活性的 Ni-Mo-S 前驱体,更加体现催化剂的本征活性。

(4)评价结果表明,超声作用下制备的催化剂加氢脱硫和脱氮活性均好于常规浸渍法制备的催化剂,其加氢性能也得到良好的改善。

参考文献

- [1] Eijsbouts S, Anderson G H, Bergwerff J A, et al. Economic and technical impacts of replacing Co and Ni promotion in hydrotreating catalysts[J]. Applied Catalysis A: General, 2013, 458: 169-182.
- [2] Agent K A, Leonova O V, Klimov D I, et al. Optimal pretreatment conditions for Co-Mo hydrotreatment catalysts prepared using ethylene diamine as a chelating[J]. Catalysis Today, 2014, (220/222): 327-336.
- [3] Klimova O V, Leonova K A, Koryakina G I, et al. Supported on alumina Co-Mo hydrotreating catalysts: Dependence of catalytic and strength characteristics on the initial AlOOH particle morphology [J]. Catalysis Today, 2014, (220/222): 66-77.
- [4] Simona B, Gervasini A. Preparation of highly dispersed CuO catalyst on oxide supports for de-NO_x reactions[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2000, 10(2): 61-64.

酸作为配制芬顿试剂的原材料用于剩余污泥处理,不仅使废酸资源得到有效利用,还节省了大量的废酸治理费用^[11],同时也实现了剩余污泥的减量化,达到了以废治废,变废为宝的目的。

1 材料与方法

1.1 原料、试剂与仪器

1.1.1 污泥来源及性质

污泥取自重庆市某污水处理厂经浓缩后的剩余污泥。经检测,剩余污泥基本参数如表 1 所示。

表 1 剩余污泥基本参数

参数	样品 1	样品 2	样品 3	平均值
pH	6.88	6.92	6.93	6.91
含水率/%	98.66	98.90	97.94	98.50
SCOD/(mg·L ⁻¹)	25.61	25.26	25.43	25.43
TN/(mg·L ⁻¹)	9.66	9.50	9.37	9.51
TP/(mg·L ⁻¹)	0.51	0.53	0.61	0.55
NH ₃ -N/(mg·L ⁻¹)	0.37	0.31	0.31	0.33
MLSS/(mg·L ⁻¹)	4582	4643	4872	4699
MLVSS/(mg·L ⁻¹)	2178	2215	2363	2252
VSS/TSS	0.475	0.477	0.485	0.479

1.1.2 钛白废酸来源及性质

钛白废酸取自重庆市某钛白粉生产企业。经检测,钛白废酸性质如下:密度为 1.33 g/mL,硫酸质量分数为 20%,Fe²⁺质量分数为 3.49%。

1.1.3 实验仪器

DK-31D 型电子控温电热器;721 型分光光度计;DR5000 型紫外分光光度计;YM30 型压力蒸汽灭菌锅;SHA-B 型恒温水浴振荡器;GZX-DH.400BS 型电热干燥箱;2.5-10 型马弗炉;HCA-100 型 COD 消解器;KA-1000 型台式离心机。

1.2 实验方法

取 200 mL 污泥样品于 500 mL 锥形瓶中,加入

一定量的钛白废酸溶液和 30% 的 H₂O₂,混合均匀,然后置于恒温水浴振荡器中振荡,待反应一段时间后取出,经离心后,用 0.45 μm 滤膜抽滤,测量可溶性参数及污泥固体。

1.3 分析方法

SCOD 用重铬酸钾法进行测定;TN 用碱性过硫酸钾紫外分光光度法进行测定;TP 用钼酸铵分光光度法进行测定;NH₃-N 用蒸馏中和滴定法进行测定;MLSS 和 MLVSS 用重量法进行测定。

2 结果与讨论

2.1 芬顿试剂中 Fe²⁺ 质量浓度对污泥减量效果的影响

在 H₂O₂ 质量浓度为 2.66 g/L,室温下反应 90 min^[12],芬顿试剂中 Fe²⁺ 质量浓度[分别为 0.47、0.58、0.82、1.05、1.40、1.86 g/L (其体积分别为 2.0、2.5、3.5、4.5、6.0、8.0 mL)]对污泥减量效果的影响如图 1 和图 2 所示。

从图 1 可以看出,剩余污泥经芬顿试剂处理后,污泥微生物细胞被氧化分解,胞内基质从污泥相进入水相,导致上清液中 SCOD、TN、TP 和 NH₃-N 值增加。当芬顿试剂中 H₂O₂ 质量浓度为 2.66 g/L

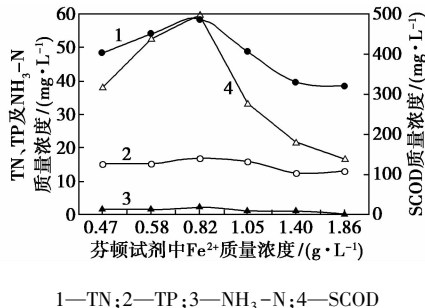


图 1 Fe²⁺ 质量浓度对上清液中 SCOD、TN、TP 及 NH₃-N 质量浓度的影响

(上接第 108 页)

[5] 孙剑峰,刘建忠,王洁,等.超声浸渍法制备高温煤气脱硫剂及其表征和活性研究[J].中国电机工程学报,2009,29(35):83-88.

[6] 陈子莲,王继锋,杨占林,等.硼对 Ni/Mo-γ-Al₂O₃ 加氢处理催化剂性能影响[J].石油学报(石油加工),2016,32(1):55-63.

[7] 韩璐,周亚松,魏强,等.NiW/Al₂O₃ 催化剂酸性与加氢活性的调变及对重油加氢脱氮性能的影响[J].燃料化学学报,2014,42(10):1233-1238.

[8] Zhang Dengqian, Duan Aijun, Zhao Zhen, et al. Preparation characterization and hydrotreating performances of ZrO₂-Al₂O₃-supported NiMo catalysts[J]. Catalysis Today, 2010, 149: 62-68.

[9] 倪月琴,藏憬龄,赵琰.工业用加氢脱氮催化剂所含 MoS₂ 的形

貌[J].催化学报,1994,15(6):422-425.

[10] Lewandowski M, Sarbak Z. The effect of boron addition on hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation activity of NiMo/Al₂O₃ catalysts[J]. Fuel, 2000, 79(5): 487-495.

[11] Maity S K, Lemus M, Ancheyta J. Effect of preparation methods and content of boron on hydrotreating catalytic activity [J]. Energy Fuels, 2011, 25(4): 3100-3107.

[12] Kraus H, Prins R. Composition of impregnation solutions and wet impregnated Mo-P/γ-Al₂O₃ catalysts as investigated by ³¹P and ⁹⁵Mo NMR [J]. J. Catal, 1996, 164(2): 251-259.

[13] 刘越男,吕效平,韩萍芳.超声浸渍法制备 Fe₃O₄/γ-Al₂O₃ 催化剂及其表征、活性研究[J].化工学报,2007,58(11):2805-2809. ■