

含介孔 ZSM-5 分子筛 MoCoP/Al₂O₃ 催化剂的加氢脱硫反应性能研究

刘 丽,姚运海,段为宇,孙 进,郭 蓉,杨成敏*

(中国石油化工股份有限公司大连石油化工研究院,辽宁 大连 116045)

摘要:以含介孔 ZSM-5 分子筛的 Al₂O₃ 为载体,制备了含介孔 ZSM-5 分子筛的 MoCoP/Al₂O₃ 催化剂,采用固定床微反和中试评价装置考察了催化剂的加氢脱硫活性,并通过 N₂ 吸附-脱附、吡啶吸附红外、X 射线衍射(XRD)、CO 原位吸附红外(CO-FTIR)等手段对载体和催化剂进行物化性质分析。结果表明,介孔 ZSM-5 能够提高催化剂的酸性,增加催化剂上 MoCoS 活性相的数量。含介孔 ZSM-5 分子筛的催化剂的酸性位容易被含氮化合物占据而影响 HDS 活性。采用级配装填技术可以充分发挥 C12-ZSM5 催化剂的加氢脱硫活性,能够将硫脱除至 5.9 ng/μL,其相对脱硫活性是 C-Al₂O₃ 催化剂的 1.47 倍。

关键词:柴油;加氢脱硫;介孔 ZSM-5;高活性;超深度

中图分类号:TQ426

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)03-0122-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.03.027

Hydrodesulfurization performance of mesoporous ZSM-5 zeolite-containing MoCoP/Al₂O₃ catalyst

LIU Li, YAO Yun-hai, DUAN Wei-yu, SUN Jin, GUO Rong, YANG Cheng-min*

(Dalian Research Institute of Petroleum and Petrochemicals, Sinopec Corp., Dalian 116045, China)

Abstract: Mesoporous ZSM-5 zeolite-containing MoCoP/Al₂O₃ catalyst (C12-ZSM5) is synthesized with the mixture of Al₂O₃ and mesoporous ZSM-5 zeolite as carrier. The catalytic performance of C12-ZSM5 catalyst is evaluated through the hydrodesulfurization (HDS) of different diesel feedstock. The carriers and catalysts are characterized by N₂ adsorption-desorption, pyridine-FTIR, X-ray diffraction (XRD) and CO in-situ FT-IR (CO-FTIR) techniques. Results show that mesoporous ZSM-5 can improve the acidity of the catalyst and increase the number of MoCoS active phases. The C12-ZSM5 catalyst has low HDS and HDN activity because the acidic sites of mesoporous ZSM-5 zeolite-containing catalyst are easily occupied by nitrogen-containing compounds. HDS activity of C12-ZSM5 catalyst can be fully exploited by using the gradation packing technology, over which the sulfur content in product oil can achieve as low as 5.9 ng·μL⁻¹. The relative HDS activity of C12-ZSM5 catalyst is 1.47 times that of FHUDES-8 catalyst.

Key words: diesel; hydrodesulfurization; mesoporous ZSM-5 zeolite; high activity; ultra-deeply

随着环保法规的日趋严格,对柴油产品质量的要求越来越苛刻,尤其是对柴油中硫质量分数的要求更为严格,要求柴油中硫质量分数不大于 10 μg/g^[1-4]。加氢脱硫技术是工业上主要采用的脱硫方式,为了满足超低硫的要求,需要将柴油中的大分子含硫化合物脱除,其中最难脱除的是 4,6-二甲基二苯并噻吩类化合物(4,6-DMDBT)^[5-6]。柴油加氢脱硫反应主要有 2 种路径:一种是直接脱硫(direct desulfurization, DDS);另一种是加氢路径(hydrogenation pathway, HYD),不同的含硫化合物有 2 种不同的脱硫路径^[7-8]。4,6-DMDBT 的空间

位阻大,阻碍了硫的直接脱除,对于空间位阻大的 4,6-DMDBT 的脱硫路径主要是 HYD 路径,总体的加氢脱硫活性低^[9]。

针对 4,6-DMDBT 化合物空间位阻大,可以通过减小取代基的空间位阻来提高 4,6-DMDBT 的加氢脱硫活性,实现柴油超深度脱硫^[10-12]。介孔分子筛不仅能够增加催化剂的酸性,促进 4,6-DMDBT 发生烷基转移反应,使硫原子邻位上的甲基迁移到其他位置上,从而显著降低取代基的空间位阻效应,提高加氢脱硫活性;同时有利于反应物或产物快速扩散至或离开催化活性中心,提高转化率和选择性,

收稿日期:2019-04-25;修回日期:2020-01-07

基金项目:十三五国家重点研发计划资助(2017YFB0306600)

作者简介:刘丽(1985-),女,博士,副研究员,研究方向为馏分油加氢催化技术,liuli.fshy@sinopec.com;杨成敏(1976-),男,硕士,研究员,研究方向为馏分油加氢催化技术,通讯联系人, yangchengmin.fshy@sinopec.com。

减少积炭,延长催化剂寿命^[13-17]。笔者主要研究含介孔 ZSM-5 分子筛 MoCoP/Al₂O₃ 催化剂的加氢脱硫反应性能。

1 实验

1.1 催化剂的制备

将一定量的介孔 ZSM-5 分子筛 [$n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)=49$]^[8]、氧化铝粉(硫酸铝-偏铝酸钠法制备)和助挤剂混合均匀,向其中添加一定量的去离子水在碾压机中碾压 20 min,然后在挤条机中挤压成三叶草型的长条,经过干燥、焙烧得到载体^[9]。载体中介孔 ZSM-5 分子筛的质量分数分别为 12% 和 0,编号为 D12-ZSM5。对比剂是不含介孔 ZSM-5 分子筛的纯 Al₂O₃ 载体 D-Al₂O₃。

活性金属的浸渍采用抚顺石油化工研究院开发的 FHUDES-5 催化剂的浸渍方法^[9-11],载体 D12-ZSM5、D-Al₂O₃ 采用活性金属 MoO₃+CoO 质量分数为 21.5% 浸渍液,制备的催化剂编号为 C12-ZSM5,对比剂为 C-Al₂O₃。

1.2 物化分析

利用自制抽真空系统及测高仪测定样品在特定温度下的酸性质。实验条件:样品在反应管中于 500℃、60 mPa 净化 4 h,降至室温,抽真空到 0.1 mPa 吸附吡啶,测定样品表面酸性质。

N₂-吸附/脱附表征采用美国 MICROMERITICS 公司生产的 ASAP 2420 氮气物理吸附仪,在 77 K 温度下测定,样品在 300℃ 预处理 4 h。

X 射线衍射(XRD)表征采用日本理学生产的 D/max 2500 型 X 射线衍射仪,Cu 靶,K_α 辐射源。

利用化学吸附仪(AutoChem II 2920)对催化剂进行 H₂-TPR 表征,用 H₂ 对净化后的催化剂进行程序升温还原,还原气是 H₂/Ar 混合气(其中,H₂ 体积分数为 10%),气体流量为 30 mL/min,升温速率为 10℃/min。

CO-FTIR 分析:催化剂经研磨后压制成 Φ13 mm 的自支撑片,放到原位池样品架上。用流量为 30 mL/min 的 H₂S 在 320℃ 还原 2 h,然后抽真空降温至 300℃ 净化 2 h,再降至室温进行 CO 吸附。向原位池中引入少量 CO 气体,吸附平衡 30 min 后,脱附至 10⁻⁴ Pa。采集吸附 CO 前后的红外光谱,两者的差谱即为催化剂吸附 CO 的红外光谱结果。实验采用 Nicolet 6700 傅里叶变换红外光谱仪,扫描次数 32 次,分辨率为 4 cm⁻¹,扫描范围为 4 000 ~

650 cm⁻¹,检测器为 MCT/A。根据催化剂质量对所有红外实验结果进行了归一化处理。

硫氮含量采用美国的 ANTEK 9000VLLS 硫氮分析仪进行测定。

1.3 活性评价

在微反装置上进行评价,催化剂 C12-ZSM5 和 C-Al₂O₃ 的评价条件是:装填 10 mL 催化剂,原料油中的硫质量浓度为 14 200 ng/μL,氮质量浓度为 389 ng/μL,压力为 4.0 MPa,空速为 1.5 h⁻¹,氢油比为 300,硫化温度 320℃ 硫化 6 h,反应温度 370℃ 平稳运转 6 h 后取样。样品在 0.25 mol/L 的氢氧化钠溶液中洗涤 1 次,再用去离子水洗涤 3 次,进行 S、N 含量的分析。

在中试装置上进行评价,评价条件:装填 100 mL C12-ZSM5 和 FHUDES-8 催化剂(抚顺石油化工研究院开发的 Mo-Ni 型催化剂),FHUDES-8/C12-ZSM5 体积比为 7:3。对比实验是装填 100 mL C-Al₂O₃ 和 FHUDES-8 的催化剂,进行产品 S、N 含量分析。柴油超深度脱硫,硫质量分数小于 10 μg/g 时,脱硫反应级数按 1.65,相对脱硫活性% = $[1/S_p^{0.65} - 1/S_f^{0.65}]/[1/S_{pr}^{0.65} - 1/S_f^{0.65}] \times 100$,其中:S_f 是原料油中硫含量;S_{pr} 是参比剂中硫含量;S_p 是研究催化剂的硫含量。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的物化性质

2.1.1 载体的孔性质和酸性质

D12-ZSM5 和 D-Al₂O₃ 载体的孔性质和酸性质如表 1 所示。由表 1 可以看出,与对比剂 D-Al₂O₃ 载体相比,D12-ZSM5 载体的孔体积、比表面积和平均孔径偏小,主要是由于介孔 ZSM-5 分子筛的介孔孔体积为 0.40 cm³/g,尽管其孔体积比普通的 ZSM-5 分子筛的孔体积大^[10],但与柴油加氢脱硫催化剂的传统载体 Al₂O₃ 相比(如对比剂 D-Al₂O₃

表 1 D12-ZSM5 和 D-Al₂O₃ 载体的孔性质和酸性质

编号	D12-ZSM5	D-Al ₂ O ₃	介孔 ZSM-5
孔体积/(cm ³ ·g ⁻¹)	0.59	0.61	0.40
比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	327	334	336
平均孔径/nm	7.2	7.4	—
总酸量/(mmol·g ⁻¹)	0.512	0.415	0.319
B 酸量/(mmol·g ⁻¹)	0.073	0.037	0.120
L 酸量/(mmol·g ⁻¹)	0.439	0.378	0.199

孔体积为 $0.61 \text{ cm}^3/\text{g}$), 介孔 ZSM-5 分子筛的孔体积还是偏小, 因此, 向氧化铝中添加介孔 ZSM-5 之后, D12-ZSM5 载体的孔体积会减小。

与对比剂 D-Al₂O₃ 载体相比, D12-ZSM5 载体的酸量较大, D12-ZSM5 的 B 酸和 L 酸的含量都比 D-Al₂O₃ 载体的大。

2.1.2 催化剂的物相分析

C-Al₂O₃ 和 C12-ZSM5 催化剂的 XRD 谱图如图 1 所示。从图 1 中可以看出, C12-ZSM5 催化剂中有 ZSM-5 分子筛和 Al₂O₃ 物相, 没有其他物相出现, 说明活性金属均匀地分散在 C12-ZSM5 催化剂的表面, 没有发生聚集。C-Al₂O₃ 催化剂也只有 Al₂O₃ 的物相, 没有其他物相出现, 说明活性金属均匀地分散在 C-Al₂O₃ 催化剂的表面, 没有发生聚集。

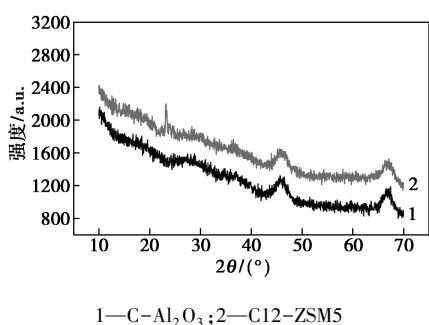


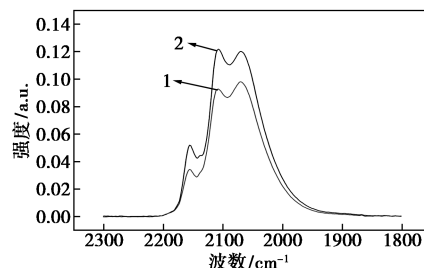
图 1 C-Al₂O₃ 和 C12-ZSM5 催化剂的 XRD 谱图

2.1.3 催化剂的原位 CO-FTIR

C-Al₂O₃ 和 C12-ZSM5 催化剂在线硫化并进行原位 CO-FTIR 分析, 结果如图 2 所示。由图 2 中可以看出, 峰位置大于 2000 cm^{-1} 归属于线性 CO 吸附态; 峰位置小于 2000 cm^{-1} 归属于桥式 CO 吸附态。可见, 硫化态催化剂主要有 5 个 CO 吸附峰, 且属于线性 CO 吸附态。 2191 cm^{-1} 归属于与载体中 Lewis 酸中心 (Al³⁺) 作用的 CO 吸附峰; 2156 cm^{-1} 归属于载体弱酸性 OH 中心氢键结合的 CO 吸附峰; 2108 cm^{-1} 归属于六配位无助剂作用的 Mo 活性中心结合的 CO 吸附峰; 2072 cm^{-1} 归属于与 Co 相连的五配位 Mo 上的 CO 吸附峰; 2056 cm^{-1} 的肩峰归属于与 Co 相连的四配位 Mo 上的 CO 吸附峰。将 CO-FTIR 的谱图进行拟合, 结果如图 3 所示。通过计算峰面积大小估算催化剂硫化态中各种 Mo 形态所占比例, 结果如表 2 所示。从表 2 中可以看出, C12-ZSM5 催化剂中 CoMoS 类活性中心所占比例比 C-Al₂O₃ 的大, 说明 C12-ZSM5 催化剂具有更高的加氢脱硫活性。

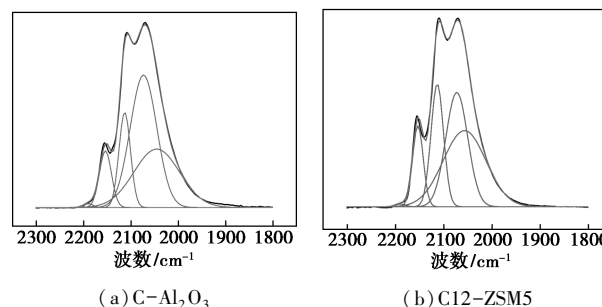
表 2 催化剂原位硫化的 CO-FTIR 拟合峰面积比

催化剂	C-Al ₂ O ₃	C12-ZSM5
$A_{\text{CO-CoMoS}}/A_{\text{CO-MoS}_2}$	1.55	2.00



1—C-Al₂O₃; 2—C12-ZSM5

图 2 C-Al₂O₃ 和 C12-ZSM5 催化剂硫化后的 CO-FTIR



(a) C-Al₂O₃ (b) C12-ZSM5

图 3 C-Al₂O₃ 和 C12-ZSM5 催化剂硫化后的 CO-FTIR 谱图的拟合

2.2 催化剂的加氢脱硫活性

C-Al₂O₃ 和 C12-ZSM5 催化剂的加氢脱硫活性如表 3 所示。从表 3 中可以看出, C12-ZSM5 的加氢脱硫活性和加氢脱氮活性要低于 C-Al₂O₃, 说明单独使用含介孔 ZSM-5 分子筛的催化剂进行加氢精制反应的反应效果并不好, 主要的原因是介孔 ZSM-5 分子筛的酸性位容易被含氮化合物占据而影响 HDS 活性。

表 3 不同原料油下催化剂的活性评价

工艺条件	C-Al ₂ O ₃	C12-ZSM5
氢分压/MPa	4.0	4.0
体积空速/h ⁻¹	1.5	1.5
氢油体积比	300	300
原料油性质		
S 质量浓度/(ng·μL ⁻¹)	14200	14200
N 质量浓度/(ng·μL ⁻¹)	389	389
精制油性质		
S 质量浓度/(ng·μL ⁻¹)	69.7	166
N 质量浓度/(ng·μL ⁻¹)	10.2	22.5

为了减小氮化物对介孔 ZSM-5 分子筛的影响,将 C12-ZSM5 催化剂进行级配装填,将加氢脱氮活性高的 FHUDES-8 催化剂装填在催化剂床层的上部,下部装填 C12-ZSM5 催化剂,评价结果如表 4 所示。从表 4 中可以看出,通过级配装填技术可以充分发挥 C12-ZSM5 催化剂的加氢脱硫活性,能够将硫脱除至 5.9 ng/ μ L,其相对脱硫活性是 C-Al₂O₃ 催化剂的 1.47 倍。

表 4 催化剂级配装填的活性评价

工艺条件	FHUDES-8/ C-Al ₂ O ₃	FHUDES-8/ C-Al ₂ O ₃	FHUDES-8/ C12-ZSM5
氢分压/MPa	6.4	6.4	6.4
体积空速/h ⁻¹	1.5	1.5	1.5
氢油体积比	500	500	500
反应温度/°C	基准	基准+5	基准
原料油性质			
S 质量浓度/(ng· μ L ⁻¹)	14200	14200	14200
N 质量浓度/(ng· μ L ⁻¹)	389	389	389
精制油性质			
S 质量浓度/(ng· μ L ⁻¹)	10.7	5.0	5.9
N 质量浓度/(ng· μ L ⁻¹)	1.0	1.0	1.0
相对脱硫活性/%	100	—	147

3 结论

介孔 ZSM-5 能够提高催化剂的酸性,增加催化剂上 MoCoS 活性相的数量,提高催化剂的加氢脱硫活性。但是,含介孔 ZSM-5 分子筛的催化剂的酸性位容易被含氮化合物占据而影响 HDS 活性。采用级配装填技术将加氢脱氮活性高的 FHUDES-8 催化剂装填在催化剂床层的上部,下部装填 C12-ZSM5 催化剂,可以充分发挥 C12-ZSM5 催化剂的加氢脱硫活性,在反应压力为 6.4 MPa、反应空速为 1.5 h⁻¹、氢油比为 500 的条件下,C12-ZSM5 能够将硫脱除至 5.9 ng/ μ L,其相对脱硫活性是 C-Al₂O₃ 催化剂的 1.47 倍。C12-ZSM5 具有很高的加氢脱硫活性,具有工业应用的潜质。

参考文献

- [1] 钱伯章.满足国 V 排放要求的汽油、柴油标准将提前至 2016 年底在全国实施[J].石油炼制与化工,2015,46(6):78-78.
- [2] 刘丽,郭蓉,孙进,等.柴油加氢脱硫催化剂的研究进展[J].化

工进展,2016,35(11):3503-3510.

- [3] 郭蓉,沈本贤,方向晨.柴油深度加氢脱硫催化剂性能研究[J].炼油技术与工程,2011,41(12):31-35.
- [4] 宋华,郭云涛,李锋,等.加氢精制催化剂载体的研究进展[J].石油化工,2010,39(8):941-948.
- [5] 方向晨,韩保平,曾榕辉.柴油加氢脱硫、脱芳烃反应动力学模型的研究[J].石油炼制与化工,2002,36(4):367-370.
- [6] Fang Xiangchen, Guo Rong, Yang Chengmin. The development and application of catalysts for ultra-deep hydrodesulfurization of diesel [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2013, 34(1): 130-139.
- [7] Ding Lianhui, Zheng Ying, Zhang Zisheng, et al. HDS, HDN, HDA, and hydrocracking of model compound over Mo-Ni catalysts with various acidities [J]. Applied Catalysis A: General, 2007, 319: 25-37.
- [8] Portefaix M J L, Cattenot M M, Gueriche J, et al. Conversion of saturated cyclic and noncyclic amines over a sulphided NiMo/Al₂O₃ catalyst: Mechanisms of carbon-nitrogen bond cleavage [J]. Catalysis Today, 1991, 10(4): 473-487.
- [9] Kagami N, Vogelaar B M, Langeveld A D, et al. Reaction pathways on NiMo/Al₂O₃ catalysts for hydrodesulfurization of diesel fuel [J]. Applied Catalysis A: General, 2005, 293: 11-23.
- [10] 于森,宋永一,郭蓉. FHUDES-5 柴油深度脱硫催化剂国外工业应用分析[J].当代化工,2013,8(8):1140-1143.
- [11] Wang Anjie, Wang Yao, Toshiaki Kabe, et al. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene over siliceous MCM-41-supported catalysts: II. Sulfided Ni-Mo catalysts [J]. Journal of Catalysis, 2002, 210(2): 319-327.
- [12] Yu Quanyong, Zhang Lei, Guo Rong, et al. Catalytic performance of CoMo catalysts supported on mesoporous ZSM-5 zeolite-alumina composites in the hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene [J]. Fuel Processing Technology, 2017, 159(159): 76-87.
- [13] Liu Yu, Zhang Wenzhong, Pinnavaia T J. Steam-stable aluminosilicate mesostructures assembled from zeolite type Y seeds [J]. J Am Chem Soc, 2000, 122(36): 8791-8792.
- [14] 尹海涛,周同娜,柴永明,等.分子筛在加氢催化剂深度脱硫方面的应用[J].化工进展,2012,24(7):1252-1261.
- [15] Sang Shiyun, Chang Fuxiang, Liu Zhongmin, et al. Difference of ZSM-5 zeolites synthesized with various templates [J]. Catalysis Today, 2004, 93(93-95): 729-734.
- [16] Ding Lianhui, Zheng Ying, Zhang Zisheng, et al. Hydrotreating of light cycle oil using WNi catalysts containing hydrothermally and chemically treated zeolite Y [J]. Catalysis Today, 2007, 125: 229-238.
- [17] Ding Lianhui, Zheng Ying, Zhang Zisheng, et al. Hydrotreating of light cycled oil using WNi/Al₂O₃ catalysts containing zeolite beta and/or chemically treated zeolite Y [J]. Journal of Catalysis, 2006, 241: 435-445. ■