

磷掺杂氧化铝载体对裂解汽油二段加氢 催化剂性能的影响

梁顺琴, 顾伟, 吴杰, 康宏敏, 常晓昕, 王廷海, 钱颖
(中国石油化工研究院兰州化工研究中心, 甘肃兰州 730060)

摘要: 将磷元素选择性插入 Al_2O_3 载体中调控载体的结构与表面性质。以改性 Al_2O_3 为载体, 制备的 Co-Mo-Ni 催化剂酸性适中, 活性组分分散性好, 将其用于裂解汽油二段加氢, 加氢产品硫含量小于 $0.5 \mu\text{g/g}$, 溴价小于 $0.5 \text{ g Br}/(100 \text{ g})$, 经 600 h 运转后反应器压差无明显上升。

关键词: 催化剂; 磷掺杂氧化铝载体; 改性; 裂解汽油; 加氢

中图分类号: TQ426

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2010)05-0063-03

Effect of phosphor doped alumina support on catalyst performance for hydrogenation of pyrolytic gasoline at second stage

LIANG Shun-qin, XIE Wei, WU Jie, KANG Hong-min, CHANG Xiao-xin,
WANG Ting-hai, QIAN Ying

(Research Center of Lanzhou Chemical Engineering, Petroleum Chemical Engineering Institute,
China Petroleum, Lanzhou 730060, China)

Abstract: The structure and surface properties of alumina is adjusted by doping phosphor into it. A Co-Mo-Ni supported catalyst is prepared with the doped alumina as support. The catalyst exhibits medium acidity and good dispersion of active components. With the catalyst used in the hydrogenation of pyrolytic gasoline at the second stage the sulfur content and bromine value of hydrogenated product can be less than $0.5 \mu\text{g/g}$ and $0.5 \text{ g Br}/(100 \text{ g})$, respectively, and the pressure difference inside the reactor has no obvious increase.

Key words: catalyst; support; modification; pyrolysis gasoline; hydrogenation

裂解汽油二段加氢既需要兼顾烯烃饱和、加氢脱硫, 同时又要防止芳烃损失, 这要求催化剂载体具有适宜的酸性。传统的裂解汽油二段加氢催化剂以 Mo、Co、Ni 作为活性组分、 Al_2O_3 作为载体、采用浸渍法制备, 活性组分在载体上达不到理想的分散效果, 这些催化剂往往存在加氢活性太高或活性太低以及稳定性差、易结焦的问题。通过掺杂磷助剂的方式对加氢精制催化剂进行改性已有报道^[1-9], 但对于裂解汽油二段加氢反应, 酸性过高容易造成催化剂稳定性下降。笔者通过在拟薄水铝石粉体中引入磷元素, 经热处理使磷选择性掺杂到 Al_2O_3 中, 以调控载体结构与性质, 改善其负载 Co-Mo-Ni 催化剂的选择性和稳定性。

1 实验部分

1.1 主要试剂及仪器

拟薄水铝石, 干基(质量分数)78%; 磷酸, 纯度(质量分数) $\geq 85\%$; 氨水, 质量分数 20%。采用 Bruker D8 Advance X 射线衍射仪(XRD)进行物相分析; 采用 TriStar 3000 自动吸附仪进行孔性质及比

表面分析; 采用 AutoChem II 2920 全自动程序升温化学吸附分析仪 NH_3 -TPD 法完成酸性分析测试; 采用 FEI TECNAI G1 F20 场发射透射电子显微镜(TEM)表征活性组分分散度。

1.2 催化剂及载体的制备

在室温下, 采用磷酸水溶液(磷酸质量分数 5%)浸渍拟薄水铝石粉体, 然后添加适量田菁粉后, 经过捏合成型、干燥, 在 560°C 焙烧 6 h 得到 γ - Al_2O_3 载体 1(S1)。以不掺杂磷的拟薄水铝石粉体作为原料, 采用同样方法制备了载体 2(S2)。

搅拌下在氨水中加入含活性组分 Mo、Co、Ni 的盐, 得到澄清的含活性组分的浸渍液。将该浸渍液分成等量 2 份分别浸渍上述方法制备的氧化铝载体 1 和 2, 得到的催化剂前驱体, 经过 120°C 烘干, 480°C 焙烧 4 h, 制得催化剂 1(C1)、催化剂 2(C2)。采用原子吸收测得催化剂的组成为 Mo(12%) - Co(2.7%) - Ni(1.5%) / γ - Al_2O_3 (括号内为质量分数)。

1.3 催化剂性能评价

在 100 mL 绝热床上对催化剂 C1 和催化剂 C2

进行 600 h 的加氢性能对比评价。原料油采用兰州石化大乙烯的 C_{6-8} 裂解汽油一段加氢产品油(指标

见表 1)。评价工艺条件:反应压力 2.8 MPa,入口温度 240~265℃,液时空速 3.0 h⁻¹,氢油体积比 300:1。

表 1 加氢原料油(C_{6-8})指标

颜色	碘价/ $10^{-2} \cdot g \cdot g^{-1}$	双烯含量/ $10^{-2} \cdot g \cdot g^{-1}$	馏程/℃	胶质含量/ $10^{-2} \cdot mg \cdot mL^{-1}$	密度/ $g \cdot mL^{-1}$	砷含量/ $\mu g \cdot g^{-1}$	砷含量/ $ng \cdot g^{-1}$
淡黄色	20~50	2~4	45~160	10	0.825~0.835	80	20

2 结果与讨论

2.1 掺杂对载体孔结构的影响

表 2 列出了载体 S1、S2 孔结构数据, S2 有 43.35% 的孔径分布在 5~20 nm, 而 S1 在保持较高比表面的情况下, 在 5~20 nm 的孔比例增大至 70.21%, 其孔径分布更窄, 并且具有更大的孔容。

表 2 载体的结构特征

载体	比表面积/ $m^2 \cdot g^{-1}$	孔容/ $m^3 \cdot g^{-1}$	孔分布/%		
			≤5 nm	5~20 nm	≥20 nm
S1	225	0.51	21.81	70.21	7.98
S2	236	0.40	55.73	43.35	0.92

2.2 掺杂对载体结构规整性的影响

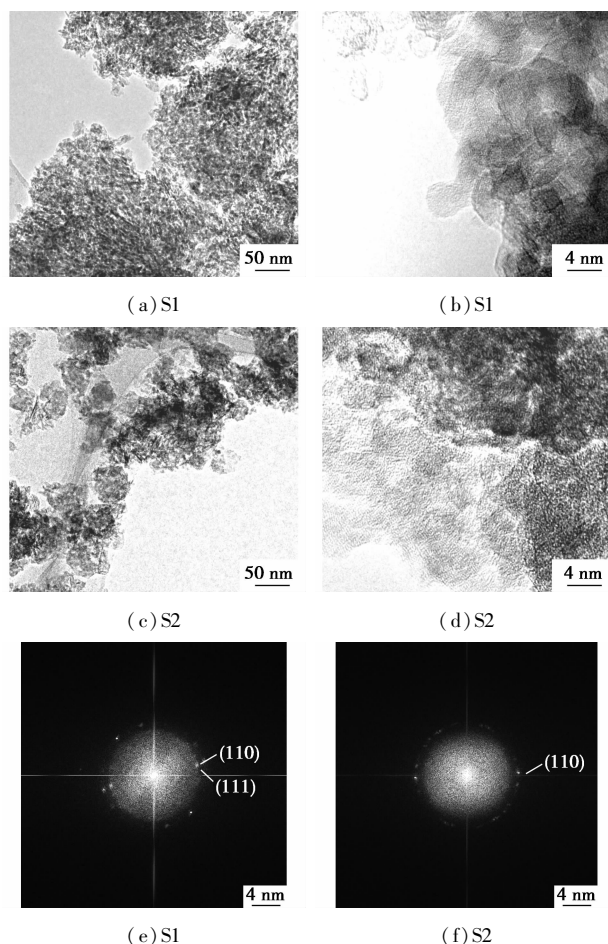


图 1 氧化铝载体的 TEM 图

载体 S1 的 XRD(图略)的衍射峰出现明显的宽化、峰形弥散, 而 S2 出现明显的 $\gamma-Al_2O_3$ 相, 表明掺杂 P 的 Al_2O_3 结构规整度降低, 晶粒尺寸减小, 有利于催化剂活性组分在载体上的分散。由 TEM 观察载体形貌(图 1), 可以发现载体 S2 中氧化铝以片状结构存在, 粒度较大, 且粒子分布不均匀; 而 S1 氧化铝粒度小而分布均匀, 造成其孔径分布窄。图 1(e)、(f)为 S1、S2 的选区电子衍射, S2 的衍射花样指标化对应(110)晶面(晶面间距 0.185 nm), 而载体 1 的衍射花样指标化对应(110)和(111)2 个晶面(面间距 0.185、0.22 nm), 这表明 S1 具有更丰富的暴露晶面, 而不同的晶面与催化活性组分之间相互作用方式及作用力大小存在差异, 因而对催化性能产生影响。

2.3 掺杂对载体表面性质的影响

图 2 为 S1、S2 的酸性分布图, 载体掺杂 P 后, 载体酸量明显提高。目前研究认为, 载体酸性的提高有利于金属分散度的提高^[9-12]。

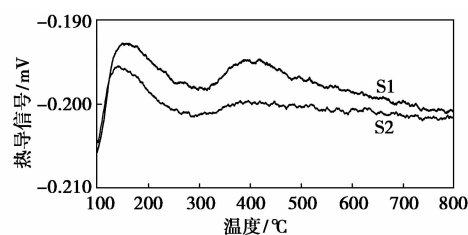


图 2 载体的酸性对比

2.4 载体性质对催化剂活性组分分散度的影响

图 3 给出了催化剂 C1、C2 的活性组分在载体上的分散形态。用高分辨透射电镜观察 C1(S1)和 C2(S2)的活性组分 MoS_2 片晶, 对不同载体制备的催化剂不同区域的 300 个片晶的长度和堆积层数进行统计, 结果为 C1 的 MoS_2 平均层数为 2.13, C2 为 2.09; 而 MoS_2 平均片晶长度 C1 为 4.12 nm, C2 为 4.55 nm。C1 在活性组分片晶平均层数增加不到 2% 的情况下, 活性组分片晶长度缩短 10%, 活性组分分散度相对提高。 MoS_2 活性组分片晶的缩短能够明显提高催化剂的活性, 适当的层数能够调控催化剂的选择性, 而层数明显增加会造成芳烃的深度加氢^[9], 使催化剂的选择性下降。

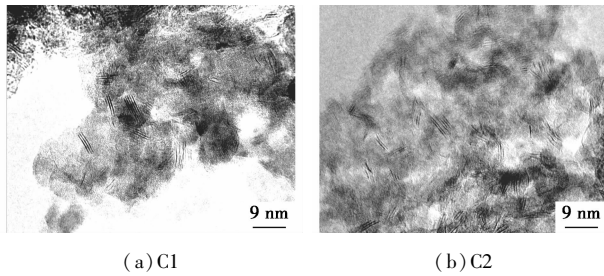


图3 已掺杂和未掺杂载体负载催化剂的TEM照片

由以上可知,通过向氧化铝中掺杂磷元素,可制备出比表面较高、中孔丰富、孔分布窄、粒度更均匀的裂解汽油二段加氢催化剂载体,利用此载体制得

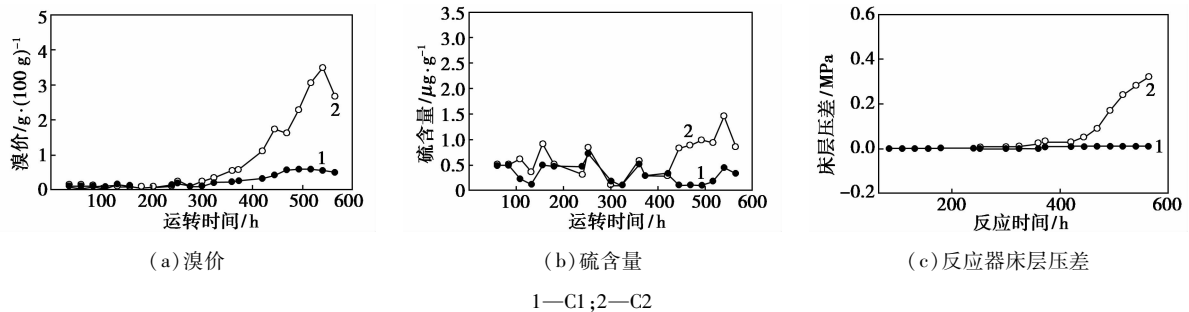


图4 催化剂的性能评价

3 结语

采用磷掺杂拟薄水铝石,得到表面积较高、中孔丰富、孔分布窄、粒度均匀的裂解汽油二段加氢催化剂载体材料。此载体负载 Co-Mo-Ni 催化剂的酸性适中、活性组分分散度高,在 600 h 加氢反应运转中,加氢产品硫含量小于 0.5 μg/g,溴价小于 0.5 g/(100 g),反应器压差无明显变化,证明 P 掺杂 Al₂O₃ 载体负载催化剂能显著提高催化剂的加氢选择性和稳定性。

参考文献

- [1] 中国石油化工股份有限公司. 一种含添加剂的氧化铝: 中国, 200510090397.9 [P]. 2007-02-21.
- [2] 中国石油化工股份有限公司. 一种含磷和硅氧化铝载体及其制备方法: 中国, 02133118.9 [P]. 2004-04-14.
- [3] Enitechnologie S p A, Repsol Petroleo S A, Elf Antar France S A, *et al.* Process and catalysts for upgrading of hydrocarbons boiling in the naphtha range: US, 7196029 [P]. 2007-03-07.
- [4] Enitechnologie S p A, Repsol Petroleo S A, Elf Antar France S A, *et al.* Process and catalysts for upgrading of hydrocarbons boiling in the naphtha range: US, 6746598 [P]. 2004-06-08.
- [5] Institut Francais Du Petrole. Process for treating a hydrocarbon feed, comprising a counter-current fixed bed hydrotreatment step: US, 6645371 [P]. 2003-11-11.
- [6] Jean I R, Wallace M D. Alumina trihydrate derived high pore volume, high surface area aluminum oxide composites and methods of their preparation and use: WO, 0145838 [P]. 2001-06-28
- [7] Mangnus P J, van Veen J A R, Eijsbouts S, *et al.* Structure of phosphorus containing CoO-MoO₃/Al₂O₃ catalysts [J]. Appl Catal, 1990, 61(1): 99-122.
- [8] Lewis J M, Kydd R A. The MoO₃-Al₂O₃ interaction; Influence of phosphorus on MoO₃ impregnation and reactivity in thiophene HDS [J]. Journal of Catalysis, 1992, 136(2): 478-486.
- [9] Sundaramurthy V, Dalai A K, Adjaye J. The effect of phosphorus on hydrotreating property of NiMo/γ-Al₂O₃ nitride catalyst [J]. Applied Catalysis A: General, 2008, 335(2): 204-210.
- [10] Cruz J, Avalos-Borja M, Lopez C R, *et al.* Influence of pH of the impregnation solution on the phosphorus promotion in W/Al₂O₃ hydrotreating catalysts [J]. Applied Catalysis A: General, 2002, 224(1): 97-110.
- [11] Sigurdson S, Sundaramurthy V, Dalai A K, *et al.* Phosphorus promoted trimetallic NiMoW/γ-Al₂O₃ sulfide catalysts in gas oil hydrotreating [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2008, 291(1): 30-37.
- [12] Wang Hao, Fan Yu, Shi Gang, *et al.* Deactivation patterns of Mo/Al₂O₃, Ni-Mo/Al₂O₃ and Ni-MoP/Al₂O₃ catalysts in atmospheric residue hydrodesulphurization [J]. Catalysis Today, 2007, 125(3/4): 192-202. ■