

纳米自组装催化剂金属分散度对催化活性的影响

丁巍^{1,3}, 王鼎聪², 赵德智¹, 柯明³

- (1. 辽宁石油化工大学石油化工学院, 辽宁抚顺 113001;
2. 中国石化抚顺石油化工研究院, 辽宁抚顺 113001;
3. 中国石油大学(北京)重质油国家重点实验室, 北京 102249)

摘要:采用二次纳米自组合法合成催化剂的堆积密度较低、金属负载量较高。FNMC和FA-28的比表面积分别为50 m²/g和170 m²/g。说明金属在FNMC上小孔堵塞和大孔金属大量聚集,而在FA-28上是多层分散的并形成纳米粒子。通过XRD和TEM的表征得到催化剂的晶相结构、微观形貌和金属分散,证明了BET的结论。活性评价结果表明,催化剂FNMC在渣油加氢处理上脱硫、脱氮、脱金属和脱残炭率分别为48.80%、20.08%、44.15%和31.34%,约为参比剂FCB的50%,而FA-28对催柴加氢处理的脱硫、脱氮及芳烃转化率分别为93.33%、95.34%和65.84%,约为FCB的2倍。

关键词:自组装;氧化铝载体;活性中心;分散;加氢性能

中图分类号:O643

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)05-0113-04

Effect of metal dispersion degree on catalytic activity of nano self-assembly catalyst

DING Wei^{1,3}, WANG Ding-cong², ZHAO De-zhi¹, KE Ming³

- (1. School of Petrochemical Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China;
2. Fushun Research Institute of Petroleum and Petrochemicals, Fushun 113001, China;
3. State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

Abstract: Catalysts prepared by the secondary nano self-assembly technique have lower stacking density and higher metal capacity. The specific surface area of FNMC and FA-28 are 50 m²/g and 170 m²/g, respectively. It indicates the metal jamming in the small hole and massing in large hole of the FNMC. In contrast, for the FA-28, the metal is dispersed into multilayer and formed nanoparticles. The crystalline phase structure, microstructure and metal distribution of catalysts are characterized by the XRD and TEM, which prove the conclusion of the BET. The results of activity evaluation show that the conversion rate of sulfur, nitrogen, metal and residual carbon in hydrotreated residue are 48.80%, 20.08%, 44.15% and 31.34% by FNMC, respectively, about 50% as that of reference agent. However, the conversion rates of sulfur, nitrogen and aromatic hydrocarbons in hydrotreated catalytic cracking diesel are 93.33%, 95.34% and 65.84% by FA-28, respectively, respectively, about 2 times as that of the reference agent.

Key words: self-assembly; alumina oxide support; active center; disperse; hydrogenation performance

石油资源的有限性和对石油产品需求量的增加使得炼油工业所面临的形势越来越严峻,重油的深度加工是当务之急。目前,加氢工艺主要是通过改进催化剂的效能提高反应的转化率和产物的选择性。研究活性金属的分布是发挥催化剂最大效能的最直接手段^[1]。金属的分布与载体的孔结构有直接的关系,孔径大小决定重油中多环芳烃等大分子化合物的扩散,阻碍其反应,裂化时生成的焦炭易堵塞孔口,使整个孔道失去作用。一般工业催化剂都是以单层分散^[2], I类或II类活性中心的负载型催化剂的载体都是以3~10 nm为扩散孔道^[3],孔容为0.7 mL/g左右,以均匀浸渍法负载金属合成催化剂。1998年 Albemarle 公司推出 STARS 催化剂后^[4],已工业化的7种II类活性中心催化剂具有更

高稳定性和高活性。比I类活性中心硫化的更完全,MoS₂结构分散度较低,使其HDS和HDN本征活性更高^[5]。

目前,催化剂活性位的研究集中在纳米催化剂及主客体催化材料上^[6-7]。王鼎聪采用超增容纳米自组合法^[8],制备一种新型纳米氧化铝载体,这种载体具有大孔、低堆积密度的特点,其金属负载可达60%以上^[9]。笔者以二次纳米自组合法合成的大孔氧化铝为载体,研究2种不同金属负载方式制备的纳米催化剂,并考察金属分布对活性的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

将0.001~0.01 mol/L聚异丁烯马来酸三乙醇

胺酯与 0.07 ~ 0.2 mol/L 的润滑油基础油在 100℃ 下混合,然后加入 1 ~ 5 mol/L 尿素和 1 mol/L 九水硝酸铝制得一级超增溶胶团自组装体,产物经水洗、干燥,得到二级纳米自组装体,压条成型,150℃ 烘干,600℃ 焙烧,得到大孔容氧化铝载体。将制备好的纳米自组装载体用等体积法均匀浸渍钨镍磷溶液,然后 110℃ 烘干,450℃ 焙烧,得到纳米自组装 Al_2O_3 加氢处理催化剂。

1.2 催化剂的分析表征

采用 AUTOPORE II 9220 压汞仪分析孔容、孔径、比表面积和孔分布。在日本理学生产的 D/2500 型 X-射线衍射仪上测出样品 XRD 晶相结构,光源 $\text{Cu-K}\alpha$ 射线,波长为 1.54 nm,管工作电压和电流分别为 40 kV 和 80 mA。

1.3 催化剂活性评价

加氢反应在微型反应器中进行,催化剂用量为 15 mL(按其体积计)。加氢反应前用质量分数为 2% 的 CS_2 煤油进行预硫化,催化剂在 230℃ 下将硫化 5 h,在 300℃ 硫化 5 h,350℃ 硫化 4 h。然后,在反应温度为 385℃,压力为 14.70 MPa,体积空速为 0.5 h^{-1} ,氢油比为 800 的条件下对沙中渣油进行加氢处理,在温度为 360℃,压力为 7.0 MPa,空速为 1.0 h^{-1} ,氢油比为 600 的条件下对镇海炼化的催柴进行加氢处理。然后对催化剂的脱硫、脱氮、脱芳等加氢性能进行评价。原料油的基本性质见表 1。

表 1 原料油的性质

渣油	数据	催化裂化柴油	数据
$\rho_{20}/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	0.965 2	$\rho_{20}/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	0.935 7
$w(\text{C})/\%$	84.40	$w(\text{N})/\%$	1.076
$w(\text{H})/\%$	10.94	$w(\text{S})/\%$	8.60
$w(\text{N})/\%$	2.547	闪点(闭口)/℃	94
$w(\text{S})/\%$	3.95	$w(\text{S}_{\text{total}})/\%$	26.7
$w(\text{CCR})/\%$	11.26	$w(\text{Ar}_{2,3})/\%$	48.6
$w(\text{Ni}+\text{V})/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	92.93	$w(\text{Ar}_{\text{total}})/\%$	73.3

2 结果与讨论

2.1 二次纳米自组装载体和催化剂的性质

二次纳米自组装载体和催化剂的性质如表 2 所示。从表 2 可以看出,载体的孔容为 1.31 mL/g,比表面为 $230 \text{ m}^2/\text{g}$,平均孔径为 22.8 nm,最可几孔径为 42 nm,堆积密度为 $0.34 \text{ g}/\text{cm}^3$ 。说明此载体具有大孔容、孔径、较高比表面积和低堆积密度的特

点。大孔形成的原因可能是载体在纳米自组装合成氢氧化铝成型后,有机物经过高温焙烧从纳米氢氧化铝粒子上脱出所产生的^[10]。

表 2 二次纳米自组装载体和催化剂的性质

性质	载体	FNMC ^①	FA-28	FCB
孔容 $V_{\text{pore}}/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	0.52/* 1.31	0.18	0.52	0.383
比表面积 $A_{\text{BET}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	231/* 230	50	170	158
平均孔径/nm	12.3/* 22.8	12.7	12.3	9.7
可几孔径/nm	25/* 42	25	17.5	9.0
孔分布/%				
<6 nm	6.6/* 6.97	12.25	13.64	19.85
6 ~ 10 nm	20.36/* 8.28	13.08	13.93	61.73
10 ~ 30 nm	45.47/* 29.43	33.03	45.47	16.02
30 ~ 60 nm	13.93/* 21.33	27.82	20.36	1.87
60 ~ 100 nm	13.64/* 15.75	13.82	6.6	0.54
>100 nm	* 18.24	—	—	—
堆积密度/ $(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	0.34	0.58	0.56	0.80
$w(\text{Mo}+\text{Ni})/\%$	—	39.35	35.70	23.20

注: * 压汞法,其他数据为氮吸附法;①FNMC 和 FA-28 为 2 种不同负载方式的纳米自组装 Al_2O_3 载体催化剂,FCB 为参比催化剂。

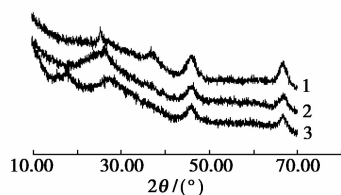
表 2 中数据表明,自制催化剂的堆积密度较低,分别为 $0.58 \text{ g}/\text{cm}^3$ 和 $0.56 \text{ g}/\text{cm}^3$,约为参比催化剂 $0.80 \text{ g}/\text{cm}^3$ 的四分之三。并且自制催化剂的钨镍活性金属负载量分别为 39.35% 和 35.70%,约为参比催化剂(23.20%)的 2 倍。FNMC 和 FA-28 单位体积内载体贡献的比表面积分别为 $139 \text{ g}/\text{cm}^3$ 和 $148 \text{ g}/\text{cm}^3$ 。如果金属是单层或多层分散的,那么单位体积内金属贡献的比表面积应在 $140 \text{ m}^2/\text{g}$ 左右。但是,目前 FNMC 的比表面积严重下降到 $50 \text{ m}^2/\text{g}$,而 FA-28 的比表面积稍增加,为 $170 \text{ m}^2/\text{g}$ 。造成这样结果的原因是 FNMC 采用的是普通浸渍法,金属的负载是随着过饱和浸渍液的蒸发过程不断地进入小孔中,由于虹吸作用会使小孔堵塞,大孔内也有部分金属聚集,造成比表面积急剧下降,减少活性金属数目,从而影响催化活性。而 FA-28 在浸渍过程中加入了共浸剂,在烘干过程中活性金属能够迅速地以多层分散的形式均匀地负载在载体的内外表面,使得比表面积增大,活性中心数目增多,提高催化活性。参比催化剂的活性金属是在小孔道内以单分散的方式负载在载体上的,所以其孔径和比表面积比 FA-28 的小,但活性金属的负载量没有大孔氧化铝载体制备的纳米粒子催化剂的多。

从表 2 中还可以看出,参比的孔径主要集中在

<10 nm 的中孔,大孔很少。而自制的催化剂除了有较多的中孔外,还有相当量的大孔存在,尤其是 FNMC 的最可几孔径达到 25 nm,FA-28 的也达到 17.5 nm,这种孔结构既提供了高速反应的小孔,又有运输反应物和产物所需的大孔,同时,减少了孔道的内扩散阻力,使催化剂具有良好的分散性和选择性。使催化剂具有更高的选择性、良好的活性和更大的容杂质能力。

2.2 XRD 表征

通过 XRD 进行催化剂晶相结构的分析,结果如图 1 所示。从图 1 可以看出,其晶面间距 d 值均与 JCPDS 所列 d 值相一致,属于立方晶系。在 $10 \sim 80^\circ$ 的广角 XRD 范围内,样品分别在 $2\theta = 37.2^\circ$ 、 46.6° 和 67.2° 出现了 3 个较为宽化的谱峰,分别对应着 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的(311)、(400)和(440)晶面的特征衍射。图 1 的曲线 1 在 $2\theta = 25.41^\circ$ 处有一显著的 TiO_2 特征衍射峰,与纯锐钛矿型特征衍射峰完全吻合^[11]。图 1 中曲线 2、曲线 3 分别在 $2\theta = 26.7^\circ$ 和 27.3° 处有 MoO_3 的特征吸收峰,峰型较宽,说明 Mo 物种的活性组分的结晶度稍差,有非晶态物质存在;图 1 曲线 3 在 $2\theta = 18.5^\circ$ 处有一小峰也为 MoO_3 的衍射峰,图 1 曲线 1、曲线 2 中此处无峰,说明 Mo 物种向高能级扩散或形成无定形或非晶态粒子存在于催化剂中。图中没有显示 NiO 的特征峰是因为 NiO 是以非晶态或是微晶态存在;在 $2\theta = 37^\circ$ 处应该是 NiAl_2O_4 的特征峰,说明有 NiMo_6 存在,因为其质量分数低难以判定,而且 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的强衍射峰也会部分掩盖了其非晶态弥散峰,故峰型变化不明显^[12]。



1—FCB;2—FNMC;3—FA-28

图 1 不同催化剂的 XRD 谱图

2.3 TEM 表征

不同催化剂透射扫描电镜的微观图像如图 2 所示,根据 TEM 的质厚衬度成像原理可以推测,这些颗粒状黑色物质可能是 Ni 和 Mo 氧化物晶体,衬度灰色的应为大孔氧化铝载体。从图 2(a)可明显看到一些大块的黑斑,这是由于金属晶体在载体的孔道内部大量聚集所形成的。所以,催化剂金属负载

量虽然高达 40%,这些金属粒子使得载体的孔道被阻塞,造成这种现象的原因是在直接浸渍过程中,载体中心的吸附作用使得金属附着,却没能及时分散,而在小孔内活性位出现较严重的金属聚集。剩下的只有大孔的不定型或非晶态的金属粒子,从而造成比表面积的急剧下降,影响催化的活性。从图 2(b)可以看出,晶粒的尺寸大致在 8 nm 左右,晶粒以类球形不连续的、均匀多层分散的方式存在于大孔氧化铝载体的内外表面,形成大的晶片区。这些结果与 XRD 分析一致。

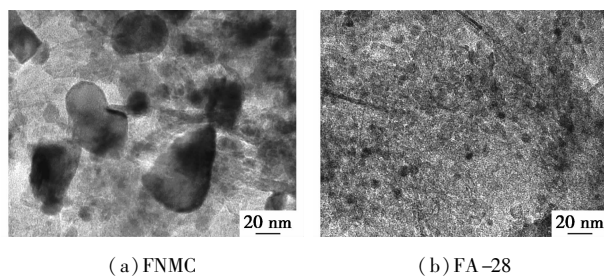


图 2 不同催化剂的 TEM 照片

2.4 催化剂活性评价

分别以镇海炼化催化裂化柴油和沙中渣油为原料,在微型反应器及小型固定床加氢装置上对不同油品、不同催化剂的加氢脱硫、脱氮、脱杂质及芳烃饱和等加氢性能进行比较,结果如表 3 所示。

表 3 催化剂的加氢性能评价数据

性能	渣油		催化裂化柴油	
	FNMC	FCB*	FA-28	FCB*
HDS/%	48.80	86.44	93.33	66.28
HDN/%	20.08	44.34	95.34	63.47
HDAr ^① /%	—	—	65.84	34.98
HDM(Ni+V)/%	44.15	76.12	—	—
HDCCR/%	31.34	62.05	—	—

注: * 为工业应用催化剂,在这里作为参比剂;①为双环和三环芳烃的转化率。

反应稳定后,100 h 加氢处理渣油的对比实验得到 FNMC 和参比的脱硫、脱氮、脱金属及脱残炭分别达到 48.80%、20.08%、44.15%、31.34% 和 86.44%、44.34%、76.12%、62.05%。由此可见,制备催化剂的处理效果不好主要是金属分散极其不好,小孔堵塞使金属完全失去活性,大孔金属高度聚集使大量的金属没有发挥相应的催化效率,造成加氢活性降低,从而影响催化效果。

20 h 加氢处理催化裂化柴油的对比实验得到

高度分散均匀催化剂 FA-28 的脱硫、脱氮率达到 93.33% 和 95.34%，远远优于参比催化剂的 66.28% 和 63.47%，尤其是双环和三环芳烃转化率达到了 65.84%，大约是参比催化剂(34.98%)的 2 倍。这是催化剂孔道分布及多层均匀分散的结果。说明这种孔结构性质有利于大分子柴油加氢^[13-14]，这一结果与笔者之前的研究结果一致。

催化剂的活性并不是简单的与金属含量有关，比表面积和有效孔容也是影响催化剂活性的重要因素^[15-16]。

3 结论与展望

(1) 二次纳米自组装载体具有大孔容、高比表面积、低堆积密度的特点。其堆积密度较低，分别为 0.58 g/cm³ 和 0.56 g/cm³。金属负载量较高，分别为 39.35% 和 35.70%。共浸剂的加入可以改善小孔堵塞或金属聚集的现象，使活性金属能够以多层分散及纳米粒子的形式存在于大孔载体的内外表面，从而提高催化活性。

(2) 催化剂 FNMC 在渣油加氢处理上表现的性能较差，脱硫、脱氮、脱金属和残炭率分别为 48.80%、20.08%、44.15% 和 31.34%，仅为参比催化剂的 50%；FA-28 处理催柴得到脱硫、脱氮及芳烃饱和率分别达到了 93.33%、95.34 和 65.84%，效果好于参比催化剂，尤其芳烃饱和率约为参比催化剂的 2 倍。

(3) FNMC 对渣油加氢的评价表明，其活性降低的原因就是活性金属的高度聚集。FA-28 对催柴加氢评价表明，其活性优于参比催化剂的原因是金属的多层均匀的分散及适宜的孔径有利于石油大分子扩散的结果。这样的孔道有望用在渣油加氢处理上也会得到良好的效果。

参考文献

[1] 莫尔比代利 M, 加夫里迪斯 A, 瓦尔马 A. 催化剂设计[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.

[2] Sundaramurthy V, Dalai A K, Adjaye J. Effect of EDTA on hydrotreating activity of CoMo/ γ -Al₂O₃ catalyst[J]. Catal Lett, 2005, 102(3): 299-306.

[3] Takahashi R S, Sato T, Sodesawa M, et al. High surface-area silica with controlled pore size prepared from nanocomposite of silica and citric acid[J]. Phys Chem B, 2000, 104: 12184-12191.

[4] Sonja Eijsbouts, Frans Plantenga, Bob Leliveld, et al. STARS and NEBULA-new generations of hydroprocessing catalysts for the production of ultra Low sulfur diesel[J]. Chemical Society Review, 2003, 48(2): 494-495.

[5] Babich I V, Moulijn J A. Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: A review[J]. Fuel, 2003, 82(6): 607-631.

[6] Huo Q, Margolese D, Ciesla U, et al. Organization of organic molecules with inorganic molecular species into nanocomposite biphasic arrays[J]. Chem Mater, 1994, 6(8): 1176-1191.

[7] Niesz K, Yang P, Somorjai G A. Sol-gel synthesis of ordered mesoporous alumina[J]. Chem Commun, 2005, 15: 1986-1987.

[8] Wang D. In situ synthesis of nanoparticles via supersolubilizing micelle self-assembly[J]. Sci China Ser B-Chem, 2007, 50(1): 105-113.

[9] WANG Dingcong. Large pore volume mesoporous aluminum oxide synthesized via nano-assembly[J]. Sci China Ser B-Chem, 2009, 52(12): 2106-2113.

[10] 王鼎聪, 刘纪端. 一种加氢脱氮催化剂及其应用: 中国, CN101890383A[P]. 2010-11-24.

[11] Haro P E, Rvdigue T. Crystallization of nanosized titania particles prepared by the sol-gel process[J]. Mater Res, 1994, 9(8): 2101-2108.

[12] Radostina Palcheva, Luděk Kaluza. NiMo/ γ -Al₂O₃ Catalysts from Ni heteropolyoxomolybdate and effect of alumina modification by B, Co, or Ni[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2012, 33(6): 952-961.

[13] 甄晓波, 王鼎聪, 丁巍, 等. 纳米自组装载体对催化裂化混合油抗结焦性能的研究[J]. 石油化工高等学校学报, 2013, 26(1): 11-16.

[14] 张锦辉, 王鼎聪, 丁巍, 等. 纳米自组装载体柴油加氢催化剂性能研究[J]. 石油化工高等学校学报, 2013, 26(1): 17-20.

[15] 张庆武, 桑希勤, 赵野. 柴油加氢催化剂的研究[J]. 工业催化, 2005, 13(s): 88-91.

[16] 李大东. 加氢处理工艺与工程[M]. 北京: 中国石化出版社, 2004: 641-658. ■

从氯气与氯化氢混合气体中分离回收氯气的装置(CN 103693620A)

本发明公开了一种从氯气与氯化氢混合气体中分离回收氯气的装置,其特征包括:用于接收氯气与氯化氢混合气体的混合气体缓冲器,混合气体缓冲器连接压缩机输入端,压缩机输出端连接冷凝器;冷凝器的气体输出端与氯化氢气体缓冲器相连接,氯化氢气体缓冲器接收冷凝器中未被冷凝的氯化氢气体;冷凝器的液体输出端与液氯回收槽连接,液氯回收槽接收冷凝器中冷凝的液氯。本发明从氯气与氯化氢混合气体中分离回收氯气的装置,其能有效地分离氯化氢和回收液氯,大大地降低成本。

冲器接收冷凝器中未被冷凝的氯化氢气体;冷凝器的液体输出端与液氯回收槽连接,液氯回收槽接收冷凝器中冷凝的液氯。本发明从氯气与氯化氢混合气体中分离回收氯气的装置,其能有效地分离氯化氢和回收液氯,大大地降低成本。