

高活性体相加氢精制催化剂的研制

王海涛*, 徐学军, 刘东香, 冯小萍

(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)

摘要:成胶过程中加入无机助剂(碳酸氢铵和尿素)制备体相催化剂,采用 BET、XRD、SEM、TEM、强度测定、堆积密度测定等分析手段对催化剂物化性质进行表征,考察了无机助剂对体相催化剂物化性质的影响。结果表明,成胶过程中加入碳酸氢铵,改善了体相催化剂孔结构和比表面积,活性金属分散均匀,可利用的活性中心数量大量增多,制备的催化剂具有良好的压碎强度,堆积密度大幅度降低,减少了体相催化剂的制备成本。评价结果表明,在成胶过程中加入碳酸氢铵可明显提高体相催化剂的超深度加氢脱硫活性和芳烃饱和性能,尤其适用于加工处理劣质原料油,在缓和的工艺条件下可生产超低硫柴油产品。

关键词:体相催化剂;超深度加氢脱硫;碳酸氢铵;活性;劣质柴油;非负载加氢催化剂

中图分类号:TE624.93

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)11-0064-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.11.015

Preparation of high active bulk catalyst for hydrorefining

WANG Hai-tao*, XU Xue-jun, LIU Dong-xiang, FENG Xiao-ping

(Fushun Research Institute of Petrochemicals, SINOPEC, Fushun 113001, China)

Abstract: Bulk hydrorefining catalyst is prepared by adding inorganic additives (NH_4HCO_3 or $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) in gelation process. The effect of inorganic additives on the physical and chemical properties of bulk catalysts is investigated by various characterization instruments, such as BET, XRD, SEM, TEM, strength measurement and bulk density measurements. The results show that the addition of ammonium bicarbonate in the gelation process improves the pore structure and specific surface area of the bulk catalyst. The active metal is evenly dispersed and the number of available active centers is greatly increased. The prepared catalyst has good crushing strength and bulk density. And the preparation cost of the bulk catalyst is reduced. The results show that the addition of ammonium bicarbonate can greatly improve the hydrodesulfurization activity and aromatics saturation performance of the bulk catalyst, especially for the processing of poor quality raw material oil, which can produce ultra-low sulfur diesel products.

Key words: bulk catalyst; ultra-deep hydrodesulfurization; ammonium bicarbonate; activity; inferior diesel oil; non-loaded hydrogenation catalyst

加氢脱硫技术是目前最有效的柴油精制方法,其核心是加氢脱硫催化剂。传统加氢脱硫催化剂的加氢活性很难满足当前超深度加氢脱硫的需要,虽然通过增加反应苛刻度来达到超深度脱硫需求,但势必增加炼厂的运营资本。解决柴油超深度脱硫问题最合理、最经济的方法是开发高活性的柴油超深度加氢脱硫催化剂。

2001年 Albemarle 等公司合作开发了 Nebula 体相催化剂并成功工业应用^[1-2],体相催化剂打破了传统催化剂对活性金属总量的限制,催化剂中金属氧化物的质量分数可达 70% 以上,催化剂具有优异的加氢活性,较常规加氢精制催化剂活性有明显的飞跃。近年来,国内的中石化抚顺石油化工研究院(FRIPP)、大连化物所、中国石油大学(华东)等^[3-5]研究单位在开发新型体相催化剂方面开展了大量的研究工作。FRIPP 成功开发了 FTX 体相催化剂,与常规加氢催化剂相比具有优异的加氢性能,FTX 催化剂在中国石化扬子石化股份有限公司 3.7 Mt/a

汽柴油加氢精制装置上已成功地工业应用,可生产满足国 V 车用柴油标准产品^[6]。但现有技术制备的体相催化剂存在比表面积和孔体积小,堆积密度大,活性金属容易分散不均匀,活性金属组分利用率低,催化剂使用成本较高等问题,限制其应用规模和范围。

笔者考察了在成胶过程中加入无机试剂对体相催化剂物化性质的影响,确定成胶过程中加入碳酸氢铵可制备出具有较大的孔体积和比表面积,活性金属分散性好,加氢活性高,原料适应性强的 W-Mo-Ni 活性金属体系体相催化剂,并对其进行了超深度加氢脱硫活性评价。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

偏钨酸铵、氧化钼,均为工业一级,中石化催化剂公司抚顺分公司生产;氯化镍,AR,沈阳试剂一厂生产;氨水,AR,天津大茂化学试剂厂生产;氯化铝,

AR,天津永大化学试剂有限公司生产。

1.2 催化剂制备

将偏钨酸铵、氯化镍、氯化铝按 $m(\text{WO}_3) : m(\text{NiO}) : m(\text{Al}_2\text{O}_3) = 2 : 1 : 1$ 的比例配制成金属混合溶液,在温度 $T^\circ\text{C}$ 下,金属混合溶液与 $\omega(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 10\%$ 的氨水并流成胶,制备出含有 W-Ni-Al 的活性金属反应物,经过滤后,在 W-Ni-Al 反应物中按 $m(\text{MoO}_3) : m(\text{Al}_2\text{O}_3) = 1 : 1$ 均匀加入 $\omega(\text{MoO}_3) = 99\%$ 的 MoO_3 的固体粉末,得到含有 W-Mo-Ni-Al 活性金属反应物,反应物中活性金属氧化物的质量分数为 70%,得到反应物经过干燥后三叶草成型,再经过洗涤、焙烧后,制成体相催化剂 A (FTX 催化剂)。保持活性金属质量分数、比例及制备条件不变,在成胶反应时分别按 $n(\text{NH}_4\text{HCO}_3) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 1 : 1$ 、 $n(\text{CO}(\text{NH}_2)_2) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 1 : 1$ 的比例加入碳酸氢铵和尿素,分别制备催化剂 B 和催化剂 C。

1.3 催化剂表征

利用日本理光 D/MAX-2500X 射线衍射仪测定催化剂物相结构;利用美国 ASAP-2405 型 BET 氮吸附仪测定载体比表面积、孔体积和孔径分布;利用日本 JSM-7500F 电子扫描显微镜和 EDX 能谱仪研究催化剂的氧化物颗粒度和活性金属分散性;利用日本 JSM-2100 电子透射显微镜研究催化剂上活性相微观结构;利用美国 Micromeritics Autochem 2910 化学吸附仪进行 TPR(程序升温还原)表征;利用大连智能试验机厂 ZQJ-2 智能颗粒强度实验机测定催化剂的压碎强度。

1.4 催化剂活性评价

催化剂活性评价采用 200 mL 小型加氢反应装置,催化剂装填量为 60 mL,以扬子混合油为原料油进行了催化剂的柴油超深度加氢脱硫活性对比评价试验;以催化柴油为原料油进行了催化剂劣质柴油超深度加氢脱硫活性对比评价试验。

2 结果与讨论

2.1 无机试剂对催化剂物化性质影响

实验室制备的催化剂物化性质和孔分布分别如表 1 和表 2 所示,孔径分布曲线如图 1 所示。从表 1 和图 1 可以看出,与催化剂 A 相比,催化剂 B 和催化剂 C 的比表面积和孔体积明显增加,最可几孔径峰都发生了偏移,说明无机助剂的加入使体相催化剂孔径向大孔方向移动。从表 2 可以看出,催化剂 B 中孔径为 4~8 nm 的孔占总孔的比例为 53.19%,孔径 > 15 nm 的孔没有明显增加,而催化剂 C 孔分布较为分散,孔径 > 15 nm 的孔占总孔的比例为 34.22%。加入无机助剂后,体相催化剂的孔径增大,但碳酸氢铵和尿素对体相催化剂孔分布的影响并不相同。同时,催化剂 B 具有良好的压碎强度,而催化剂 C 的压碎强度大幅度降低。原因主要是并流成胶反应过程中,反应物在水热体系中即时发生反应, NH_4HCO_3 在水热体系中更易水解,水解后产生的 HCO_3^- 能均匀参与成胶反应,生成颗粒大小均匀的 Ni-W-Al 氧化物,加入碳酸氢铵后不但改善了孔结构,且易于成型,催化剂压碎强度好。而尿素

(上接第 63 页)

- [3] Liu B, Baker R T. Factors affecting the preparation of ordered mesoporous ZrO_2 using the replica method[J]. *J Mater Chem*, 2008, 18 (43): 5200-5207.
- [4] Jiao F, Jumas J C, Womes M, *et al.* Synthesis of ordered mesoporous Fe_3O_4 and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ with crystalline walls using post-temple reduction/oxidation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(39): 12905-12909.
- [5] Jiao F, Bruce P G. Two- and three-dimensional mesoporous iron oxides with microporous walls[J]. *Angewandte Chemie*, 2004, 116 (44): 6084-6087.
- [6] Zhao Z, Jin R, Bao T, *et al.* Mesoporous ceria-zirconia supported cobalt oxide catalysts for CO preferential oxidation reaction in excess H_2 [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011 (110): 154-163.
- [7] Di Monte R, Kašpar J. Nanostructured $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ mixed oxides[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2005, 15(6): 633-648.
- [8] Aneggi E, Divins N J, de Leitenburg C, *et al.* The formation of nanodomains of Ce_6O_{11} in ceria catalyzed soot combustion[J]. *Journal*

of Catalysis, 2014, 312: 191-194.

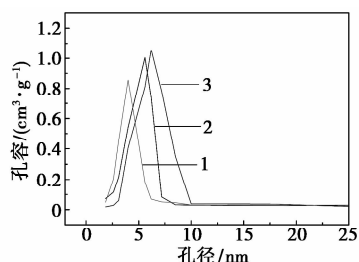
- [9] Yuan Q, Liu Q, Song W G, *et al.* Ordered mesoporous $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ solid solutions with crystalline walls[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(21): 6698-6699.
- [10] Abdollahzadeh-Ghom S, Zamani C, Andreu T, *et al.* Improvement of oxygen storage capacity using mesoporous ceria-zirconia solid solutions[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011 (108/109): 32-38.
- [11] Laha S C, Ryou R. Synthesis of thermally stable mesoporous cerium oxide with nanocrystalline frameworks using mesoporous silica templates[J]. *Chemical Communications*, 2003 (17): 2138-2139.
- [12] Liu D, Lei J H, Guo L P, *et al.* One-pot aqueous route to synthesize highly ordered cubic and hexagonal mesoporous carbons from resorcinol and hexamine[J]. *Carbon*, 2012, 50(2): 476-487.
- [13] Dai Q, Wang X, Chen G, *et al.* Direct synthesis of Cerium(III)-incorporated SBA-15 mesoporous molecular sieves by two-step synthesis method[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2007, 100(1): 268-275. ■

表 1 加入不同无机试剂制得的体相加氢催化剂的物化性质

催化剂	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔体积/ ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔 径/nm	堆积密度/ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	压碎强度/ ($\text{N} \cdot \text{mm}^{-1}$)
A	138	0.224	4.29	1.08	16.4
B	158	0.268	5.35	0.96	15.9
C	169	0.299	5.82	0.90	7.1

表 2 体相加氢催化剂的孔分布

孔径/nm	<2	2~4	4~8	8~15	>15
催化剂 A 孔分布/%	2.06	52.88	25.51	8.98	10.57
催化剂 B 孔分布/%	0	19.62	53.19	12.06	15.13
催化剂 C 孔分布/%	0	15.54	33.26	16.98	34.22



1—催化剂 A;2—催化剂 B;3—催化剂 C

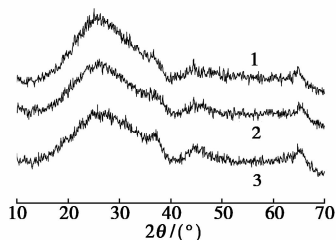
图 1 体相加氢催化剂孔径曲线

在水热体系中渐次水解,同时反应温度没有达到尿素水解温度,尿素没有完全水解,造成生成物的颗粒大小不一,没有水解的尿素在焙烧过程中可造成孔径 $> 15 \text{ nm}$ 的孔大幅度增加,不但造成催化剂孔分布的弥散,还影响了生成物的黏结性,使催化剂成型困难,催化剂压碎强度差。

对比催化剂 A,催化剂 B、C 的堆积密度分别降低了 11.11%、16.66%,制备的体相催化剂的活性金属氧化物的质量分数在 70%,所以催化剂 B、C 单位体积活性金属质量分数分别降低了 7.78%、11.62%。单位体积活性金属总量降低,体相催化剂使用成本也随之明显降低。

2.2 催化剂 XRD 分析

体相催化剂 A、B 和 C 的 XRD 谱图如图 2 所示。



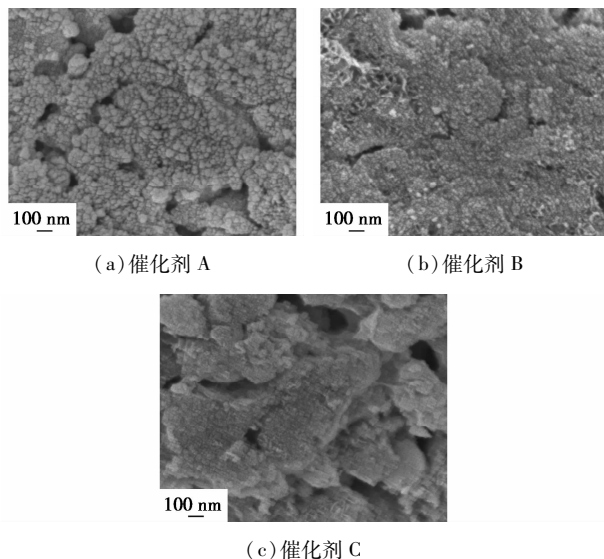
1—催化剂 A;2—催化剂 B;3—催化剂 C

图 2 体相催化剂 XRD 的谱图

由图 2 可见,催化剂 B 和 C 没有活性金属特征峰出现,加入碳酸氢铵和尿素后,没有改变体相催化剂的无定型结构形态。

2.3 催化剂 SEM 和 SEM-EDS 分析

催化剂 A、B 和 C 的 SEM 照片如图 3 所示。



(a) 催化剂 A

(b) 催化剂 B

(c) 催化剂 C

图 3 催化剂 A、B、C 的 SEM 照片

由图 3 可以看出,与催化剂 A 相比,催化剂 B 的金属氧化物颗粒更加细小并均匀分散,这是因为成胶时 NH_4HCO_3 水解后产生的 HCO_3^- 充分地参与反应,生成的反应物颗粒大小均匀;而加入尿素的催化剂 C 中,金属氧化物较为杂乱地聚集在一起,聚集物之间出现较大的空隙,原因是生成的反应物颗粒大小不一,同时,没有水解的尿素分子在焙烧过程中产生并释放出 NH_3 、 CO_2 气体分子也造成金属氧化物杂乱的聚集,该结果与催化剂 C 孔径 $> 15 \text{ nm}$ 的孔占总孔比例大的结果相互印证。

为了进一步研究制备的体相催化剂的活性金属分散性,对氧化态体相催化剂 A、B 和 C 进行了 SEM-EDS 分析,结果如表 3 所示。体相催化剂为三叶草型,表中给出了催化剂横截面 5 个位置的活性金属质量分数,5 个位置依次为三叶草横截面的正中心位、任意二个叶草的边缘位和边缘位与正中心的 1/2 位。 x 、 y 、 z 分别为催化剂 W、Mo、Ni 活性金属质量分数的设计指标。5 个位置的金属质量分数结果都是多点平均结果,从分析结果可见,催化剂 A 和 C 的 5 个位置各金属组分的质量分数的波动较大,而催化剂 B 金属组分的质量分数变化不大,进一步说明成胶过程中加入碳酸氢铵,不仅增大孔体积和比表面积,而且改善体相催化剂活性金属分散性。

表3 体相催化剂 SEM-EDS 分析结果

	1	2	3	4	5
$w(\text{W})/\%$					
催化剂 A	$x+2.25$	$x+0.82$	$x-4.24$	$x+6.52$	$x-0.96$
催化剂 B	$x-0.42$	$x+0.35$	$x+0.15$	$x-0.28$	$x-0.55$
催化剂 C	$x+5.24$	$x+1.12$	$x-0.24$	$x+8.08$	$x-8.24$
$w(\text{Mo})/\%$					
催化剂 A	$y+2.01$	$y-4.08$	$y+0.15$	$y-3.11$	$y+0.95$
催化剂 B	$y+0.51$	$y-0.38$	$y-0.29$	$y+0.14$	$y+0.45$
催化剂 C	$y+4.01$	$y+1.56$	$y-6.89$	$y+0.01$	$y-2.01$
$w(\text{Ni})/\%$					
催化剂 A	$z-1.12$	$z-1.98$	$z+2.25$	$z+0.94$	$z-3.58$
催化剂 B	$z+0.65$	$z+0.38$	$z-0.41$	$z-0.27$	$z+0.39$
催化剂 C	$z+6.98$	$z-0.35$	$z-3.68$	$z-0.08$	$z-3.21$

2.4 催化剂 TEM 分析

硫化态催化剂 A、B 和 C 的 TEM 照片如图 4 所示。

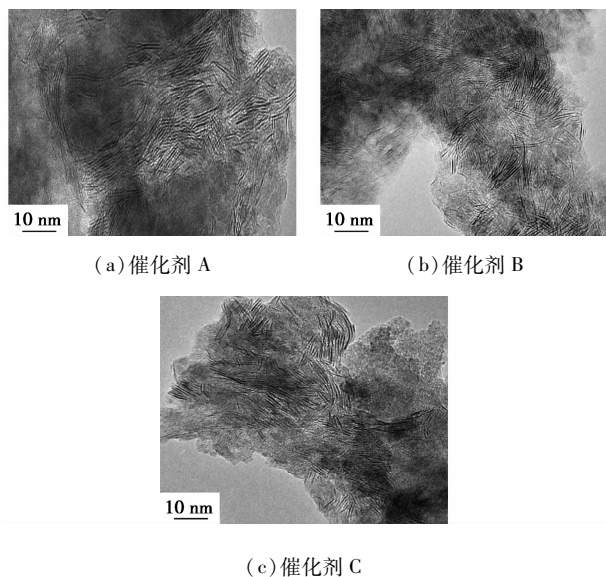


图4 硫化态催化剂 A、B、C 的 TEM 照片

照片中黑色线条对应着无序分布的 WS_2/MoS_2 的层状结构,体相催化剂硫化态的 MoS_2 或 WS_2 片层堆叠层数越高,提供加氢中心的辐缘位和提供氢解中心的棱边位更多,加氢活性更强^[7-8]。对所制备的体相催化剂进行 WS_2/MoS_2 片层平均长度和平均堆叠层数统计计算^[9],统计面积大于 $10\,000\text{ nm}^2$,结果如表 4 所示。从图 4 和表 4 可以看出,催化剂 B 具有 MoS_2 或 WS_2 片层堆叠层数最多,堆叠层数达到了 6.71,主要原因是因为成胶过程中加入 NH_4HCO_3 ,活性金属均匀分散,硫化后生成的 $\text{WS}_2/$

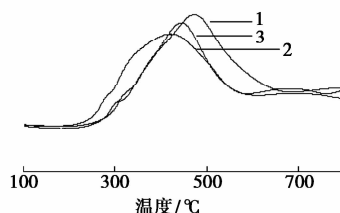
MoS_2 平均堆叠层数增多。而尿素加入后,催化剂 C 活性金属不均匀, MoS_2 或 WS_2 片层结构在统计面积内分布并不均匀,导致平均堆叠层数与催化剂 A 和 B 相比较少。

表4 WS_2/MoS_2 片层平均长度和平均堆叠层数

催化剂	平均堆叠层数 \bar{N}	平均长度 L/nm
A	5.57	6.99
B	6.81	7.02
C	4.75	6.95

2.5 催化剂 TPR 表征

对制备的体相催化剂进行了 TPR 表征,结果如图 5 所示。



1—催化剂 A;2—催化剂 B;3—催化剂 C

图5 体相催化剂 TPR 图

从图 5 中可以看出,体相催化剂 A、B、C 的还原温度分别为 490、400、460 $^{\circ}\text{C}$,由于体相催化剂活性金属质量分数高,体相催化剂的还原温度在 400 $^{\circ}\text{C}$ 以上,催化剂 B 的还原温度最低,催化剂 B 活性金属分布均匀,有利于还原,活性组分与催化剂中氧化铝之间作用减弱,在硫化过程中更容易硫化,高质量分数的活性金属硫化的更加充分,催化剂可以获得更高的加氢活性。

通过对体相催化剂物化性质进行研究,系统考察了催化剂成胶时加入不同无机助剂(碳酸氢铵和尿素)对体相催化剂比表面积、孔体积、孔分布、活性金属分散性及加氢活性相形态的影响,确定在成胶过程中加入碳酸氢铵可制备出高活性体相催化剂。

2.6 催化剂活性评价

2.6.1 混合油柴油超深度加氢脱硫工艺试验

以扬子混合油为原料油进行体相催化剂柴油超深度加氢脱硫活性对比评价试验,工艺条件和对比评价试验结果如表 5 所示。

由表 5 可以看出,精制油产品硫质量分数小于 $10\text{ }\mu\text{g/g}$ 时,催化剂 B 的反应温度比催化剂 A 和催化剂 C 的反应温度分别降低了 6 $^{\circ}\text{C}$ 和 8 $^{\circ}\text{C}$,十六烷值

表5 扬子混合油超深度加氢脱硫对比试验结果

项目	催化剂 A	催化剂 B	催化剂 C	
评价条件				
氢压力/MPa		6.4		
体积空速/h ⁻¹		2.0		
氢油体积比		500:1		
反应温度/℃	基准 +6℃	基准	基准 +8℃	
精制生成油性质	原料油	精制油	精制油	
密度(20℃)/(g·cm ⁻³)	0.8583	0.8482	0.8401	0.8468
馏程/℃ (IBP ~ FBP)	193 ~ 358	165 ~ 350	196 ~ 350	165 ~ 350
w(硫)/(μg·g ⁻¹)	7200	8.8	8.3	9.2
w(氮)/(μg·g ⁻¹)	691	1.2	1.2	1.2
w(芳烃)/%	36.1	21.7	21.1	21.5
十六烷值	44.0	48.9	49.8	48.6

提高5个单位。评价结果说明,成胶反应过程中加入NH₄HCO₃可改善体相催化剂的孔结构和活性金属分散性,在催化剂堆密度降低,活性金属总量减少情况下,超深度加氢脱硫活性和芳烃饱和性能明显提高,在缓和条件下可生产满足国V标准的柴油产品。

2.6.2 劣质柴油超深度加氢脱硫工艺试验

为了考察体相催化剂加工处理劣质柴油的能力,以催化柴油为原料进行体相催化剂超深度加氢脱硫活性对比评价试验,工艺条件和对比评价试验结果如表6所示。

表6 催化柴油超深度加氢脱硫对比试验结果

项目	催化剂 A	催化剂 B	催化剂 C	
评价条件				
氢压力/MPa		7.2		
体积空速/h ⁻¹		1.2		
氢油体积比		500:1		
反应温度/℃	基准 +10℃	基准	基准 +15℃	
精制生成油性质	伊朗催柴	精制油	精制油	
密度(20℃)/(g·cm ⁻³)	0.9234	0.8678	0.8634	0.8691
馏程/℃ (IBP ~ FBP)	228 ~ 389	202 ~ 382	205 ~ 380	205 ~ 382
w(硫)/(μg·g ⁻¹)	15430	8.2	8.5	7.8
w(氮)/(μg·g ⁻¹)	786	3.2	1.8	4.3
w(芳烃)/%	66.1	44.8	40.1	44.5
十六烷值	25.5	35.1	37.3	35.2

由表6可以看出,催化柴油硫、氮和芳烃质量分

数高,含硫、氮大分子增加,超深度加氢脱硫的难度增大,精制油产品硫质量分数小于10 μg/g时,催化剂B反应温度分别比催化剂A和C低10℃和15℃,十六烷值提高了近12个单位。催化剂孔容增大,合理的孔分布有助于大分子的二苯并噻吩及其甲基取代物接近活性中心,提高催化剂对大分子的脱硫脱氮能力和芳烃饱和能力。本方法制备的体相催化剂更适用于加工处理劣质柴油。

3 结论

(1)成胶反应过程中加入碳酸氢铵制备体相催化剂具有大比表面积和孔容,活性金属分散均匀,孔径分布更加合理,催化剂活性中心数目明显增多,活性金属利用率大幅度提高。

(2)制备的催化剂达到了常规催化剂的堆积密度,单位体积活性金属总量比FTX催化剂降低了7.78%,体相催化剂使用成本也随之降低。

(3)评价结果表明,制备的催化剂具有优异的超深度加氢脱硫活性和芳烃饱和性能,尤其适用于加工处理劣质原料油,在缓和的工艺条件下生产超低硫柴油产品。

参考文献

- [1] Mayo S, Brevoord E, Plantenga F, et al. ULS in real life: Commercial performance of stars and Nebula technology [C/CD]. NPRA Annual Meeting, AM-02-38. San Antonio, 2002.
- [2] 艾杰斯博茨 S, 奥格恩 B G, 霍曼弗里 H W, 等. 新型混合金属催化剂、利用共沉淀的其制备及其用途: 中国, 1342102 [P]. 2002-03-27.
- [3] 王海涛, 徐学军, 刘东香, 等. FTX 体相柴油超深度加氢脱硫催化剂的研制 [J]. 工业催化, 2012, 20(6): 32-35.
- [4] 李灿. 用于柴油加氢脱硫的多金属本体催化剂及制法和应用: 中国, 101153228 [P]. 2008-04-02.
- [5] 孔研, 殷长龙, 柳玉琪, 等. 非负载型 NiMoW 加氢催化剂的制备、表征和性能评价 [J]. 石油学报(石油加工), 2012, 28(5): 730-738.
- [6] 周桦, 王海涛, 徐学军, 等. FTX 催化剂在柴油加氢精制装置上的工业应用 [J]. 炼油技术与工程, 2016, 46(4): 47-50.
- [7] Eijsbouts S, Mayo S W, Fujita K, et al. Unsupported transition metal sulfide catalysts: from fundamentals to industrial application [J]. Appl Catal A: General, 2007, 322: 58-66.
- [8] Chianelli R R, Daage M, Ledoux M J. Fundamental studies of transition-metal sulfide catalytic materials [J]. Advances in Catalysis, 1984, 26(3/4): 361-393.
- [9] Hensen E J M, Kooyman P J, van der Meer Y. The relation between morphology and hydrotreating activity for supported MoS₂ particles [J]. J Catal, 2001, 199(2): 224-235. ■