

WNi/HUSY- γ -Al₂O₃ 页岩油加氢精制催化剂的制备及表征

蔡天凤^{1*}, 徐玉林², 于廷云¹, 王钰佳¹, 张巍巍¹

(1. 辽宁石油化工大学, 辽宁 抚顺 113001; 2. 抚顺石油二厂热电厂, 辽宁 抚顺 113004)

摘要:利用机械混合法合成了一系列 HUSY- γ -Al₂O₃ 介孔-微孔复合分子筛, 并以其为载体负载 W-Ni 活性组分, 制备加氢精制催化剂, 并对抚顺页岩油进行加氢精制研究。得出最佳制备条件为: 焙烧温度为 500℃, HUSY 分子筛的最佳质量分数为 15%。通过 IR、N₂ 吸附-脱附、吡啶红外吸附等表征手段对所合成的 HUSY- γ -Al₂O₃ 复合分子筛进行表征, 结果表明, γ -Al₂O₃ 与 HUSY 相互影响, 产生协同作用; 合成的 HUSY- γ -Al₂O₃ 复合分子筛的比表面积介于 HUSY 和 γ -Al₂O₃ 之间; 复合分子筛具有较高的酸性, 有利于 C-S 与 C-N 键的断裂。

关键词:页岩油; 复合分子筛; 加氢精制

中图分类号: TQ426.6

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)04-0088-04

Preparation and characterization of WNi/HUSY- γ -Al₂O₃ shale oil hydrofining catalyst

CAI Tian-feng^{1*}, XU Yu-lin², YU Ting-yun¹, WANG Yu-jia¹, ZHANG Wei-wei¹

(1. School of Petrochemical Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China;

2. Thermal Power Corporation, The 2nd Refinery Fushun Petroleum Company, Fushun 113004, China)

Abstract: Based on the advantages of the two materials (γ -Al₂O₃ and HUSY), a series of meso-microporous composite molecular sieves are synthesized by mechanical mixing method. The hydrofining catalyst is prepared by loading W-Ni active component and applied to the hydrofining of Fu Shun shale oil. The optimal conditions are shown as follows: 500℃ of calcination temperature and 15% of HUSY on HUSY- γ -Al₂O₃ composite catalyst (mass ratio). Infrared, N₂ adsorption-desorption isotherms and pyridine Fourier transform-infrared (Py-FT-IR) are used to characterize the HUSY- γ -Al₂O₃ composite molecular sieve. The results show that the γ -Al₂O₃ and HUSY influence each other and interact synergistically. The surface area of the composite molecular is ranged between HUSY and γ -Al₂O₃. The high acidity of HUSY- γ -Al₂O₃ composite molecular sieve is beneficial to the rupture of C-S and C-N bonds.

Key words: shale oil; composite molecular sieve; hydrofining

抚顺油页岩开发生产页岩油的投资项目相继得到实施^[1-3]。由于页岩油组成复杂, 因此加工处理比较困难。复合分子筛同时兼顾了复合材料各自的优点, γ -氧化铝具有较大的孔径、孔容且水热稳定性高^[4-5], 是传统的加氢催化剂。HUSY 具有较强的酸性^[6], 有利于 C-N、C-S 的断裂, 因此提高了催化剂的加氢性能。通过对加氢催化剂多年的考察与探讨, 活性金属组分体系对不饱和烃的加氢性能高低与 HDN 基本相同^[7-9]。因此, 钴-钼活性组分负载的催化剂多用于 HDS 过程, 而镍-钼、镍-钨负载的催化剂则主要用于 HDN 过程。

笔者通过机械混合法制备 NiW/HUSY- γ -Al₂O₃ 复合分子筛催化剂, 并在固定床微型反应器上用于页岩油加氢处理, 从而得到页岩油加氢精制催化剂的最佳制备条件。

1 实验

1.1 仪器和药品

页岩油, 抚顺矿务局页岩油厂生产; γ -Al₂O₃, 抚顺石油化工研究院生产; 去离子水, 自制; NaUSY, 上海申昱环保新材料有限公司生产; 偏钨酸铵、硝酸镍、硝酸铵; 以上药品均为分析纯。

磁力加热搅拌器; 电热恒温干燥箱; 箱式电阻炉; 手动压片机; 循环水式多用真空泵。

1.2 催化剂的制备

1.2.1 NaUSY 离子交换制 HUSY

先将一定量硝酸铵固体放入烧杯, 配置 1 mol/L 的硝酸铵溶液 200 mL。称取 NaUSY 分子筛 30 g, 研细后加入四口交换瓶中, 再将制得的 200 mL 硝酸铵溶液加入四口交换瓶中, 升温至 80℃, 连续搅拌

5 h, 静置 3 h 后取出抽滤, 滤饼在 100℃ 干燥箱中烘干 4 h, 干燥后放入马弗炉里焙烧(程序升温 4 h 到 500℃), 在 500℃ 焙烧 4 h, 冷却至室温后再进行上述操作, 重复操作 3 次, 最后得 HUSY。

1.2.2 复合载体 HUSY- γ -Al₂O₃ 的合成

将离子交换得到的 HUSY 粉末和实验室制备的 γ -Al₂O₃ 粉末在烧杯中均匀混合, 加入少量蒸馏水, 在 50℃ 水浴条件下搅拌蒸干, 使其均匀混合在一起。将蒸干的混合载体在鼓风干燥箱中烘干 5 h。在 20 MPa 压力下压片, 粉碎, 取 20 ~ 40 目颗粒, 得复合载体。

1.2.3 NiW/HUSY- γ -Al₂O₃ 催化剂的制备

采用等体积浸渍法, 向制备的 29.13 g 载体逐滴加入与载体饱和吸附量相当的浸渍液, 让溶液刚好浸湿所有的样品。在室温中浸渍 10 h, 用滤纸擦干后放入干燥箱中烘干 5 h。然后放入电阻炉中, 经过 4 h 程序升温到 500℃, 然后在 500℃ 焙烧 4 h, 制得活性金属氧化物催化剂。

1.3 催化剂催化性能评价

(1) 制备不同比例的微孔分子筛 HUSY 与介孔材料 γ -Al₂O₃ 的加氢精制催化剂载体, 微孔分子筛 HUSY 与介孔材料 γ -Al₂O₃ 的质量比为 0:100、

5:95、10:90、15:85、20:80。考察载体中微孔分子筛质量分数对加氢精制效果的影响, 确定最佳的 HUSY 和 γ -Al₂O₃ 的质量比。

(2) 将选中的 WNi/HUSY- γ -Al₂O₃ 催化剂分别在 300、400、500、600℃ 下焙烧, 并在一定工艺条件下考察焙烧条件对 WNi/HUSY- γ -Al₂O₃ 催化剂加氢精制性能的影响。

1.4 表征

通过吡啶红外吸附、N₂ 吸附-脱附分析、IR 等对所合成的 HUSY- γ -Al₂O₃ 复合分子筛进行表征, 并分析其结构特征。

2 结果与讨论

2.1 表征

2.1.1 红外光谱分析

分别对 γ -Al₂O₃ 介孔分子筛、HUSY 微孔分子筛和 HUSY- γ -Al₂O₃ 复合分子筛进行红外光谱分析, 结果如图 1 所示。

硅铝分子筛的骨架振动由分子筛的基本结构单元 TO₄ (T = Si 或 Al) 形成的四面体的内部和外部分子间的振动所组成。图 1 中各个峰所对应的分子筛分子间的振动模式如下: ① 3 400 ~ 3 600 cm⁻¹ 为

原等过程可恢复活性, 但选择率降至 96.2%。

参考文献

- [1] 张思规主编. 实用精细化学品手册(有机卷)下[M]. 北京: 化学工业出版社, 1986: 1392.
- [2] Harry B. Copelin. Decarbonylation of furfural; US, 3 007 941 [P]. 1961-11-07.
- [3] Wambach L. Preparation of furan by decarbonylation; US, 4 780 552 [P]. 1988-10-25.
- [4] 杨国玉. 糠醛气相脱羰催化剂的制备[J]. 石油化工, 2002, 31(8): 608-611.
- [5] 郑洪岩. 糠醛脱羰制呋喃催化技术的研究进展[J]. 精细与专用化学品, 2005, 12(13): 7-9.
- [6] Pio Forzatti, Luca Lietti. Catalyst deactivation[J]. Catalysis Today, 1999, 2(52): 165-181.
- [7] Moulijn J A, van Diepen A E. Catalyst deactivation[J]. Applied Catalysis A: General, 2001, 212(1): 3-16.
- [8] Calvin H Bartholomew. Mechanisms of catalyst deactivation[J]. Applied Catalysis A: General, 2001, 1(212): 17-60.
- [9] 李豫晨. FCC 催化剂失活与再生[J]. 工业催化, 2006, 11(14): 26-28.
- [10] Beisekov T B. Catalyst for decarbonylation of furfural into furan; SU, 1710125 [P]. 1992-05-23.
- [11] Jung K J, et al. Furfural decarbonylation catalyzed by charcoal supported palladium; Part II - Kinetics [J]. BioMass, 1988, 16(1): 63-65. ■

(上接第 87 页)

高温下的碳化和树脂化所造成的, 其次是助剂组分的流失。再生过程主要是对催化剂外表明进行处理, 脱出积碳、污垢和有机聚合物等, 如图 5 所示。首先将失活的催化剂进行液相洗涤, 包括用乙醇和蒸馏水洗涤, 以脱出有机聚合物等污垢; 恒温干燥后补加流失的助剂 Ni 和 K, 研究表明^[11-12], Ni 和 K 能有效地阻碍碳化, 提高催化剂稳定性, 从而延长催化剂使用寿命。由于在使用过程中助剂 Ni 和 K 的流失, 降低了催化剂活性, 再生过程中补加助剂能有效地恢复其活性。最后催化剂经过高温焙烧和临氢还原后可继续使用。对催化剂再生后的脱羰产品进行气相色谱分析, 结果如图 6 所示。结果表明, 再生后的催化剂仍保持较高的活性, 但是选择性降低为 96.2%。

4 结论

用浸渍法制备的脱羰催化剂 Pd-Ni-K/Al₂O₃ 在脱羰实验中表现出良好的活性, 经 XRD 和 SEM 表征分析说明, 催化剂具有良好的表面和物相结构。失活后的催化剂经过乙醇洗涤、补加助剂、焙烧和还

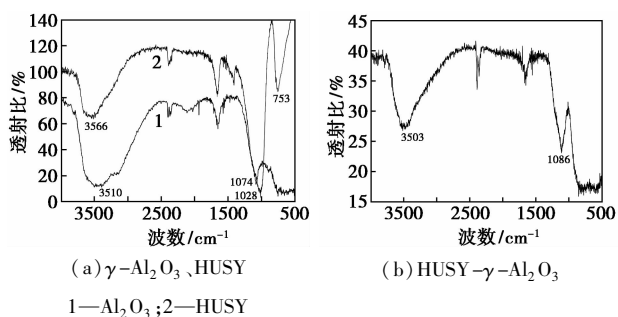


图 1 γ - Al_2O_3 、HUSY 和 HUSY- γ - Al_2O_3 的红外光谱图

T—OH—T 伸缩振动。②1 600 ~ 1 700 cm^{-1} 为层间吸附水的弯曲振动。③900 ~ 1 250 cm^{-1} 为 O—T—O 的不对称伸缩振动。其中较大的峰(1 030 ~ 1 120 cm^{-1})表示的是四面体内部的不对称伸缩振动;另外的峰(1 139 ~ 1 209 cm^{-1})则表示的是四面体的外部不对称伸缩振动。④680 ~ 850 cm^{-1} 为 O—T—O 的对称伸缩振动。其中峰顶波数在 722 ~ 789 cm^{-1} 的振动峰是四面体内部的对称伸缩振动峰;峰顶波数在 792 ~ 835 cm^{-1} 的振动峰为四面体的外部对称伸缩振动峰。⑤579 ~ 623 cm^{-1} 的峰为双六元环的外部振动。⑥458 ~ 531 cm^{-1} 波段的峰为 T—O 弯曲振动。根据样品的红外光谱分析结果可得, HUSY 分子筛的主要骨架振动峰为: T—OH—T 伸缩振动(3 566 cm^{-1})、四面体内部不对称振动(1 028 cm^{-1})和四面体内部对称振动(753 cm^{-1})。而复合分子筛的振动峰与纯 γ - Al_2O_3 和纯 HUSY 的振动峰相比,有 1 个新的振动峰出现在骨架伸缩振动区,这是介孔-微孔界面处骨架四面体受外部不同骨架构型的化学环境影响而产生的新的骨架振动吸收峰。同时 HUSY 分子筛的四面体伸缩振动峰也出现了轻微的平移(1 086 cm^{-1} 和 811 cm^{-1})。

2.1.2 BET 分析结果

分别对 NiW/HUSY、NiW/ γ - Al_2O_3 和 NiW/HUSY- γ - Al_2O_3 (HUSY 质量分数为 15%) 进行 N_2 吸附-脱附分析,结果如表 1 所示。

表 1 不同样品的结构参数

催化剂	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_p / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$D_{\text{BH}} / \text{nm}$
NiW/ γ - Al_2O_3	186.6	0.276	8.2
NiW/HUSY- γ - Al_2O_3	220.3	0.221	7.0
NiW/HUSY	412.0	0.150	0.9

从表 1 可知,机械混合法制备的 NiW/HUSY- γ - Al_2O_3 复合分子筛的比表面积、孔容、平均孔径均介于 NiW/HUSY 和 NiW/ γ - Al_2O_3 之间。HUSY 的

引入影响了 γ - Al_2O_3 的孔结构,二者存在协同效应。纯 γ - Al_2O_3 比表面积小,不利于硫化物和氮化物的加氢脱除反应。

2.1.3 Py-FT-IR 分析结果

合适的酸强度有利于加氢精制反应。笔者制备的 HUSY- γ - Al_2O_3 复合分子筛催化剂同时兼具 γ - Al_2O_3 高水热稳定性和 HUSY 高酸性的优点。因此,不妨碍加氢催化过程中大分子化合物在催化剂孔道里的扩散,也避免了 γ - Al_2O_3 介孔材料酸性较少的缺陷,有利于 C—N、C—S 的断裂^[10]。样品吡啶的红外吸附结果如表 2 所示。

表 2 样品吡啶红外吸附表

样品	200℃		350℃	
	L 酸的质量摩尔浓度/ ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)	B 酸的质量摩尔浓度/ ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)	L 酸的质量摩尔浓度/ ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)	B 酸的质量摩尔浓度/ ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)
γ - Al_2O_3	113.4	63.1	91.6	44.9
HUSY- γ - Al_2O_3	241.8	96.3	172.2	82.7

由表 2 可知, HUSY- γ - Al_2O_3 复合分子筛在 200℃ 和 350℃ 的测量结果中,布朗酸和路易斯酸的质量摩尔浓度均高于纯 γ - Al_2O_3 。

2.2 催化剂加氢精制性能评价

采用机械合成的 HUSY- γ - Al_2O_3 复合分子筛为载体制备了 WNi/HUSY- γ - Al_2O_3 加氢精制催化剂,并以 WNi/ γ - Al_2O_3 为参比催化剂对页岩油全馏分进行加氢实验。

2.2.1 载体中 HUSY 质量分数对加氢精制的影响

在温度为 360℃,压力为 8 MPa, LHSV 为 0.5 h^{-1} , 氢油比 600:1 条件下,考察 HUSY 分子筛质量分数对页岩油加氢精制效果的影响,结果如图 2 所示。

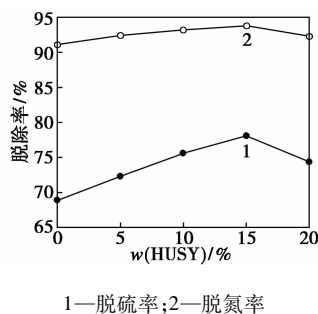


图 2 载体中 HUSY 质量分数对催化剂加氢精制的影响

由图 2 可知, HUSY 分子筛质量分数对催化剂的脱硫率有一定影响,但影响不大。随着 HUSY 分

子筛质量分数的增加,催化剂的脱氮率增加,当 HUSY 分子筛质量分数为 15% 时,催化剂的脱氮率出现最大值,继续提高 HUSY 分子筛的质量分数,脱氮率反而开始降低。当催化剂载体负载活性金属含量一定时,随着 HUSY 分子筛质量分数的升高,催化剂的 L 酸和 B 酸均增加,使催化剂总酸性提高。适当提高催化剂酸度对杂环含氮化合物的开环反应及 C—N 键的断裂是有利的。但 HUSY 分子筛加入到氧化铝载体中使 Ni 的助剂作用受到抑制。W 单层的表面被 Ni 嵌入, Ni 表现出八面体的形式,形成了 W—Ni 复合物。在进行预硫化时, W—Ni 复合物可以形成 W—Ni—S 活性相,成为加氢脱氮反应的催化活性中心。随着 HUSY 分子筛的引入,在分子筛形成的笼里 Ni 和 W 的存在形式逐渐开始分散;分子筛的笼内具有节点和空间效应,这样就使 W—Ni 的分散位置具有选择性,因此不易形成 W—Ni 复合物。而且单独的 W 或 Ni 所形成的活性中心的活性要比 W—Ni 复合物形成的活性中心低很多。这是 HUSY 的加入对 HDN 反应有反作用的一面。所以,综合 HUSY 有利于 HDN 反应的特点和其副作用的一面,随着 HUSY 分子筛质量分数的增加,脱氮率会出现最高点,实验中,15% 为 HUSY 分子筛的最佳加入量。

2.2.2 焙烧温度的考察

在温度为 360℃, 压力为 7 MPa, LHSV 为 0.5 h⁻¹, 氢油比为 600:1 条件下,考察催化剂焙烧温度对页岩油加氢精制效果的影响,结果如图 3 所示。

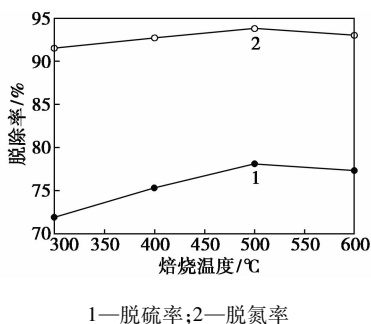


图 3 焙烧温度对页岩油加氢精制的影响

由图 3 可以看出,催化剂在不同温度焙烧后,脱硫、脱氮率均先升高后降低。在低于 500℃ 时,由于焙烧温度的增加,使活性金属组分和载体之间结合更加牢固,有利于提高催化剂的活性,催化剂表面的酸量表现出逐渐增多趋势。但当温度超过 500℃ 时,由于焙烧温度的增加,比表面积和孔容均都降低,载体这种表面性能的改变将影响活性组分在

载体表面分散状态、数目及强度。此外由于焙烧温度的增加,催化剂表面的酸量表现出逐渐减少趋势。所以,当焙烧温度高于 500℃,催化剂的活性就降低。催化剂的焙烧还有利于其机械强度的增强。实验结果显示催化剂的最优焙烧温度是 500℃。

3 结论

(1) 通过机械混合法合成出 HUSY- γ -Al₂O₃ 复合分子筛,并解决了 γ -Al₂O₃ 酸性小,比表面积小的缺点。

(2) 通过等体积浸渍法制备出 WNi/HUSY- γ -Al₂O₃ 复合分子筛加氢精制催化剂。

(3) 对 WNi/HUSY- γ -Al₂O₃ 催化剂的制备条件进行研究的结果显示,在 500℃ 条件下焙烧 4 h 时,得到的催化剂加氢精制效果最佳。

(4) 以页岩油为原料,WNi/HUSY- γ -Al₂O₃ 系列催化剂的加氢精制性能评价结果表明,当载体中 HUSY 的质量分数为 15% 时,加氢精制效果最好。

参考文献

- [1] 盛强,姜岩,李东胜,等. 利用抚顺页岩油生产 0# 柴油的研究[J]. 现代化工,2014,2:117-119.
- [2] 李广欣,韩冬云,曹祖宾,等. 抚顺页岩油新型加工工艺研究[J]. 现代化工,2011,31(2):74-76,78.
- [3] 宋岩. 抚顺页岩油性质及其加工方案探讨[J]. 煤炭加工与综合利用,2004,(4):49-51.
- [4] 邢军,侯朝鹏,夏国富. Fe 负载量对 Fe/ γ -Al₂O₃ 催化剂催化合成低碳烯烃性能的影响[J]. 石油化工,2013,42(5):495-499.
- [5] 王锋,杨运泉,王威燕. Ni-Pt/ γ -Al₂O₃ 催化剂用于甲基环己烷催化脱氢的研究[J]. 燃料化学学报,2012,40(9):1128-1134.
- [6] 袁冰,董伟峰,李宗石,等. 改性 HUSY 沸石上 β -甲基萘异丙基化反应性能研究[J]. 大连理工大学学报,2006,46(6):797-802.
- [7] 谢美求,陈坚,欧阳红勇. 钨镍负载型纳米加氢催化剂的研制[J]. 矿业工程,2009,29(1):67-70.
- [8] 张芳华. 加氢精制催化剂研究[J]. 北京电力高等专科学校学报,2010,9:98-99.
- [9] Liu Chenguang, Wang Shutao, An Changhua, et al. Oil-soluble Ni-Mo sulfide nanoparticles and their hydrogenation catalytic properties[J]. Petroleum Science,2013,10(4):571-576.
- [10] 张学军,王刚,孙发民,等. 新型微孔-介孔复合分子筛加氢裂化催化剂[J]. 大庆石油学院学报,2008,32(2):75-82. ■