

# NiMoP/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂在器内再生时性质的变化

苏继新\* 肖天存 王海涛 殷永泉 鹿玉理 杨兆荷<sup>a</sup>

(山东大学环境工程系, <sup>a</sup> 晶体材料国家重点实验室 济南 250100)

李树本

(中国科学院兰州化学物理研究所, OSSO 国家重点实验室 兰州)

**摘 要** 利用 XRD, SEM-EDS, DTA 及 BET 等方法对工业加氢反应器内不同位置的器内再生催化剂样品进行了表征. 结果表明, 由于硫化铁在催化剂表面的沉积, 催化剂氧化再生过程中, 反应器入口处易产生飞温并使催化剂烧结, 反应器中下部, 再生催化剂的物化性质变化相对较小.

**关键词** NiMoP/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  柴油, 加氢脱硫, 加氢脱氮, 原位再生

加氢处理催化剂失活及再生过程的机理研究已有报道<sup>[1~4]</sup>, 催化剂的再生方式主要有 2 种<sup>[5]</sup>: 加氢反应器内直接处理原位再生(器内再生), 及将催化剂卸出在另一特殊装置中再生(器外再生). 其中器内再生操作较为方便, 但再生条件较难控制. 关于加氢催化剂在器内再生时物化性质的变化研究报道较少, 特别是新鲜加氢催化剂使用前需进行活化, 即在加氢反应器内将催化剂由氧化态硫化为硫化态. 催化剂失活后进行氧化再生时, 催化剂上的硫化钼, 硫化镍会首先氧化为氧化物并产生大量的热量, 因此催化剂的工业再生过程常产生飞温, 使部分催化剂烧结而无法使用. 本文研究了器内再生后, 反应器内不同位置的用于柴油加氢脱硫、脱氮, NiMoP/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂的物化性质的变化, 确定了催化剂再生时产生热点温度的位置, 并提出了避免产生飞温的方法.

## 1 实验部分

NiMoP/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂为工业柴油加氢装置再生工艺再生后的样品. 催化剂外形为  $\phi 1.5 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$  的三叶草形挤出长条, 从靠近反应器顶部中间位置取得的催化剂样品为 A, 从反应器中部取得的样品为 B, 新鲜催化剂样品为 C.

所用仪器为 PE 公司 DTA-1700 高温差热分析仪, 空气气氛, 升温速率  $20 \text{ K/min}$ . 北京分析仪器厂 ST-03A 比表面测定仪, 日本理学 D/max- $\gamma\text{A}$  X 射线衍射仪. 日立公司 S-520 扫描电镜及菲利普公司 EDAX-9100 型能谱分析仪(SEM-EDS).

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品的比表面积及 SEM-EDS 分析

从样品 A、B、C 的比表面积的测定结果可以看出, 经过器内再生后, 样品 B 的比表面积( $180 \text{ m}^2/\text{g}$ , 浅灰)恢复较好, 较新鲜样品 C( $205 \text{ m}^2/\text{g}$ , 浅绿)稍有下降, 表明该样品的结构变化较小. 而样品 A 的比表面积( $2 \text{ m}^2/\text{g}$ , 灰)有大幅度的下降, 说明该样品已发生严重烧结, 该催化剂样品所处的反应器位置可能产生了飞温. 反应器内取得的样品 A 与 B 的表面形貌大不相

同(见图 1), 样品 B 为三叶草条形颗粒, 与新鲜催化剂样品 C 基本相同, 但样品 A 则为团块状. 由 SEM 照片可以看出(图 2), 样品 A 与 B 相比, 表面已明显烧结并出现有规则的晶体, 说明催化剂空隙结构已塌陷, 造成样品 A 的比表面积较样品 B 的显著减小.

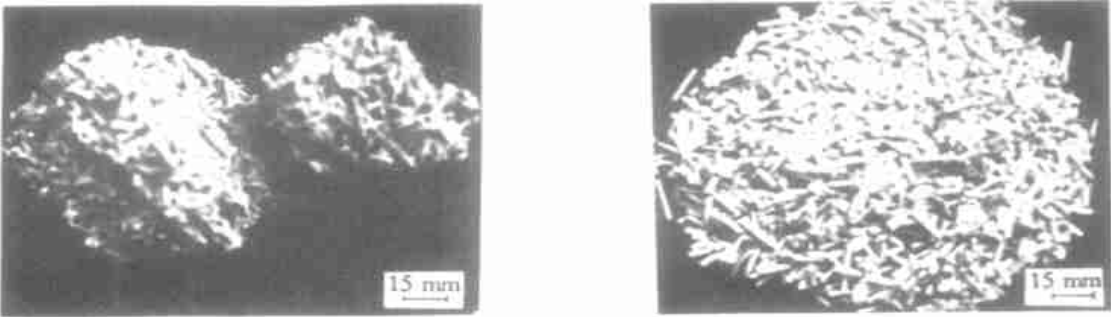


图 1 反应器中不同位置样品的形貌  
a. 样品 A; b. 样品 B

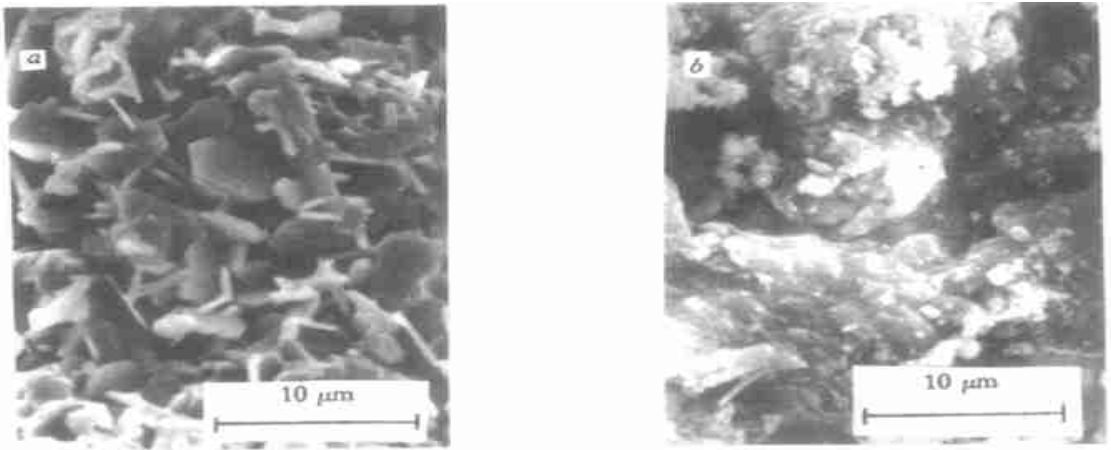


图 2 样品 A(a)、B(b)的 SEM 照片

样品 A, B 的 EDS 分析表明, 金属元素的沉积主要为铁, 且铁主要沉积在催化剂的表面, 样品 B 表面 Fe/Al 原子数比为 0.07, 沿催化剂断面未发现铁的沉积, 样品 A 表面的 Fe/Al 原子数比为 0.23. 由此说明, 原料中含有的杂质铁主要沉积在催化剂的表面, 且反应器顶部床层中的催化剂表面的铁沉积较多, 反应器中下部催化剂表面的铁沉积较少.

样品 A 断面上的铁沉积与样品 B 大不相同, 由于样品 A 的床层可能经受过高温, 表面的铁已扩散到催化剂内部, 沿表面至中心铁的分布(图 3). 沿径向由表面至断面中心位置 Fe/Al 原子数比逐渐减小至低于 EDS 的检测极限, 与样品 B 所不同的是, 铁沉积在样品 A 断面的分布非常明显, 说明在经受过高温后, 催化剂内部产生晶体, 形成较大的晶

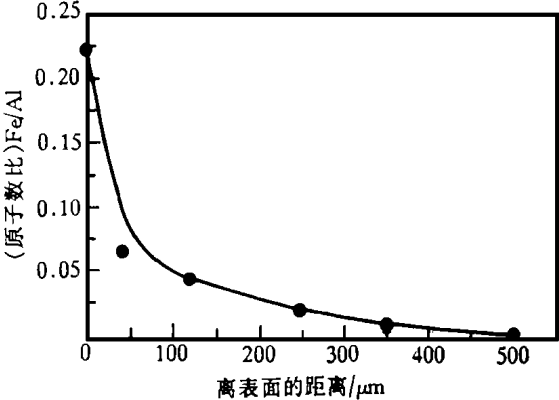


图 3 样品 A 沉积铁沿径向由三叶草型凸面中心至断面中心的分布

体堆积孔, 在高温作用下, 催化剂微孔内的表面可能会处于熔融状态, 表面的沉积铁会由烧结的催化剂上的大孔向内部扩散, 形成样品 A 断面沉积铁的径向分布, 因此这种因高温产生沉积铁的分布与钒镍沉积分布的产生机理<sup>[6]</sup>不同. 样品 B 上沉积铁的分布也证实这一点, 其在表面有沉积铁, 说明原料中的铁极易被加氢变为沉积在催化剂表面的硫化铁而难以进入到催化剂的内部.

EDS 分析还发现, 样品 B 表面 Mo/Al 原子数比为 0.214, 该结果与新鲜样品 0.23 的数值接近, 镍钼沿催化剂断面的径向分布基本均一. 而样品 A 表面上的主要活性组分钼的含量大大降低, Mo/Al 原子数比约为 0.022, 镍的分布变化不大, 这说明样品 A 上的三氧化钼在高温下升华<sup>[7]</sup>, 使样品 A 上的活性组分钼大部分流失.

2.2 XRD 分析

样品 A、B、C 的 X 射线衍射图如图 4 所示, 图中可见, 样品 C 几乎没有晶体的衍射峰, 说明活性组分以高分散形式分布在载体氧化铝上, 而样品 B 的 XRD 图谱出现了 MoO<sub>3</sub> 的衍射峰<sup>[8]</sup>, 说明催化剂在加氢反应及再生过程中, 活性组分发生了聚集. 在样品 B 和 C 的 X 射线衍射谱图中, 出现了  $2\theta$  为  $45^\circ \sim 47^\circ$  及  $66^\circ \sim 68^\circ$  属于载体  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的弥散峰. 而样品 A, 在 XRD 图谱中, 归属于载体  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的弥散峰消失, 且 MoO<sub>3</sub> 的衍射峰消失, 与样品 A 中钼含量大大降低的结果相吻合. 图谱中还出现明显的  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的衍射峰<sup>[8]</sup>, 说明载体的性质已发生改变,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 已转化为  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 由样品 A 的衍射图谱还可看出, 催化剂上的助剂磷在高温的作用下, 与载体氧化铝发生反应, 转化为 AlPO<sub>4</sub><sup>[8]</sup>, 催化剂上的活性组分镍也由高分散状态转化为尖晶石结构的 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>[8]</sup>. 因此失活加氢处理催化剂经再生后, 产生飞温区域部分的催化剂已失去其原有的结构, 甚至活性组分也发生变化或流失而失去催化活性.

2.3 A、B 样品的高温差热分析

如图 5 所示, 样品 A 在 673~873 K 之间有 1 个很小的放热峰, 这是由于氧化再生过程中, 氧含量较低, 样品上的积炭燃烧不充分使残留在样品上的积炭氧化产生的.

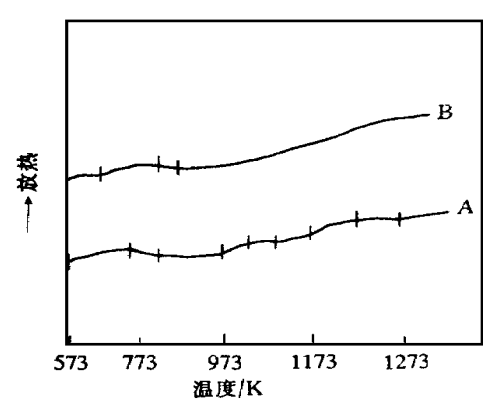


图 5 样品 A、B 的 DTA 谱图

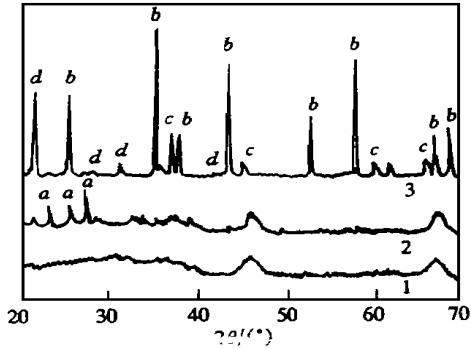


图 4 样品的 XRD 图谱

1. 样品 C; 2. 样品 B; 3. 样品 A

a. MoO<sub>3</sub>; b.  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; c. NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; d. AlPO<sub>4</sub>

样品 B 的 DTA 图谱中, 在 673~853 K 之间, 由于残留的积炭所致, 同样存在 1 个较明显的放热峰, 在 973~1093 K 之间, 出现了 1 个新的放热峰, 该放热峰可归属为催化剂上如氧化镍、氧化钼、助剂磷等与载体发生反应产生的热量变化, 同时三氧化钼也开始升华<sup>[9]</sup>. 温度高于 1093 K 后, 可以发现从 1173~1373 K 之间有较宽的放热峰, 该放热峰可能是由于载体氧化铝最后转化为稳定的  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 而产生的热效应.

由样品 A、B 的 DTA 分析可以看出, 催化剂氧化再生过程中, 由于反应器顶部的热点温度可能超

过 1400 K, 使催化剂的结构发生了不可逆的变化, 从而完全失活而无再生利用的可能。同时, 如此高的温度使加氢反应器经受高温腐蚀, 可能使反应器的使用寿命大大缩短。

### 参 考 文 献

- 1 Eun-Suok O, Yong-Chul P, In-Chul L, *et al.* *J Catal*, 1997, **172**: 314
- 2 Radmila M N, Goran B, Erne K, *et al.* *Appl Catal A: General*, 1994, **107**: 133
- 3 Yoshimura Y, Yokokawa H, Sato T, *et al.* *Appl Catal*, 1991, **73**: 39
- 4 Furimsky E, Massoth F E. *Catalysis Today*, 1993, **17**: 537
- 5 Ellingham R E, Garrett J. *Appl Ind Catal*, 1984, **3**: 43
- 6 Beaton W A, Bertolacini R J. *Catal Rev-Eng Sci*, 1991, **33**: 281
- 7 Stanislaus A, Absi-halaoi M, A I-Dolama K, *et al.* *Appl Catal*, 1988, **41**: 109
- 8 JCPDS, Powder Diffraction File Card 5-508; 10-173; 11-500; 10-339
- 9 拉钦科 E И, 涅费多夫 Б К, 阿里耶夫 Р Р. 炼油工业加氢催化剂. 黄志渊, 等译. 北京: 中国石油化工出版社, 1993: 50

## Property Changes of *in situ* Regenerated NiMoP/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts

Su Jixin<sup>\*</sup>, Xiao Tiancun, Wang Haitao, Yin Yongquan, Lu Yuli, Yang Zhaohe<sup>a</sup>

(Department of Environmental Engineering,

<sup>a</sup>State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Ji'nan 250100)

Li Shuben

(State Key Laboratory of OSSO, Lanzhou Institute of  
Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou)

**Abstract** The *in situ* regenerated catalysts in different positions of the hydrotreating reactor for hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation of diesel fuel oil have been studied using EDS, DTA and BET techniques. The results show that the temperature runaway occurred easily near the top of the hydrotreating reactor on the oxidation regeneration and the catalysts in this area were sintered easily due to the deposition of ferrous sulfide on the surface of the catalysts. The properties of the regenerated catalysts in the middle or bottom part of the reactor were changed relatively less.

**Keywords** NiMoP/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> diesel fuel oil, hydrodesulfurization, hydrodenitrogenation, *in situ* regeneration