

富含介孔 Ni/W-USY/Al₂O₃ 催化剂的费托蜡加氢裂化性能

韩磊, 黄传峰*, 刘树伟, 程秋香, 常方圆

(陕西延长石油(集团)有限责任公司 碳氢高效利用技术研究中心, 陕西 西安 710075)

摘要: 制备了富含介孔的 Ni/W-USY/Al₂O₃ 催化剂并开展费托合成蜡加氢裂化实验, 从反应性能、产品特性以及催化剂性质变化三方面对该催化剂进行评价。312 h 运行实验结果表明, 催化剂初始活性较高, 120 h 后趋于稳定, 无明显失活现象, 重质蜡转化率为 73.95% 时, 轻质油选择性达到 98.46%, 裂解气以 C_{3,4} 为主; 石脑油、煤油、柴油为无色透明液体, 以正构烷烃和甲基、多甲基取代的异构烷烃为主, 异构烃含量分别达到 63.98%、52.26%、48.90%; 对反应前后催化剂分析发现, 新鲜催化剂的金属分散性较好、介孔含量高, 加氢活性中心以 WS₂、NiWS 为主, 随着反应由高活性到稳定阶段过渡, WS₂ 部分迁移并与 Ni 形成更多 Ni-S-W 键, 部分 W-S 键断裂释放出 S 后形成 W-W 键, 使得稳定后催化剂的 NiWS 活性中心增加而 WS₂ 活性中心降低, 并引起 L 酸密度降低而 B 酸密度增加。

关键词: 费托蜡; 加氢裂化; 催化剂; 轻质油选择性; 异构化;

中图分类号: O643

文献标识码: A

Investigation of performance of Ni/W-USY/Al₂O₃ catalyst with full mesoporous in Fischer Tropsch wax hydrocracking

HAN Lei, HUANG Chuan-feng*, LIU Shu-wei, CHENG Qiu-xiang, CHANG Fang-yuan

(Hydrocarbon High-efficiency Utilization Technology Research Center,
Shaanxi Yanchang Petroleum (Group) Corp. Ltd., Xi'an 710075, China)

Abstract: Ni/W-USY/Al₂O₃ with full mesoporous structure was prepared and used for hydrocracking of Fischer Tropsch wax. The catalyst was evaluated for its reaction performance, product characteristics and catalyst properties change. In a 312 h experiment, the result showed that the catalyst possessed high initial activity, and maintained stable after 120 h, and did not show obvious deactivation afterward. When the heavy wax conversion reached 73.95% at the stable stage, the fuel oil selectivity reached to 98.46% and C_{3,4} constituted the most cracked gas. Gasoline, kerosene and diesel, as the products, were transparent and composed of paraffins and *iso*-paraffins substituted by methyl-groups. The *iso*-paraffin contents in the three products were 63.98%, 52.26% and 48.90% respectively. The fresh catalyst contained two main active states of WS₂ and NiWS, had good metal dispersion and rich mesoporous structure. With transition from high activity to stable state of the catalyst property, part of W migrated and formed more Ni-S-W bonds with Ni, and some W-S bonds broke to form W-W bonds after releasing S, resulting in the increase of active states of NiWS and the decrease of WS₂, and forming more Brönsted acid sites and less Lewis acid sites.

Key words: Fischer Tropsch wax; hydrocracking; catalyst; fuel oil; *iso*-paraffin

近些年来,中国煤炭清洁转化利用技术开发及产业化取得了重大突破。截止目前,神华4×10⁹ kg/年、兖矿1×10⁹ kg/年、潞安1.8×10⁹ kg/年等煤间接液化工业化装置相继投产运行,伊泰、渝富能源等百万吨级项目也在建设中,标志着中国煤制油技术达到国际领先水平。费托蜡是煤间接液化反应的主产物之一,以C₄₋₇₀的正构烷烃为主,具有无硫、无氮、低芳烃等特点,是一种制备清洁轻质燃料油的原料^[1],中国一般是通过固定床加氢裂化技术将其重

质蜡组分转化为轻质燃料油^[2]。

由于费托蜡以长链正构烷烃为主,加氢裂化过程易造成低碳烃类二次裂化,气体产率高^[3],轻质燃料油选择性较低,不仅导致资源浪费,还降低了该技术路线的经济性。如 Jiang 等^[4]制备的 Pt/ZSM-5/SSMF 催化剂 C₂₂₊ 转化率为 50.56% 时, C₁₋₄ 选择性达到 9.25%; Yan^[5] 等制备的 Ni/W-Y+Al₂O₃ 型催化剂的 C₂₂₊ 转化率较高,为 72.6%,但 C₁₋₄ 选择性仍达到 7.47%; Haan-De 等^[6] 以浸渍法制备的还原

Received: 2018-10-29; Revised: 2019-01-14.

* Corresponding author. Tel: 15009297336, E-mail: huangcf1130@163.com.

The project was supported by National Science and Technology Major Project (2018YFB0604600).

国家科技重大专项(2018YFB0604600)项目资助

态 4.5% Ni/Siralox 40 催化剂在用于费托蜡加氢裂化时, C_{1-4} 选择性为 4.90%, 但 C_{22+} 转化率仅为 51.6%。研究表明^[7-9], 富含介孔的催化剂在石油化工领域的重油加氢裂化方面表现出优异的催化性能, 能够降低大分子反应物在催化剂中的扩散阻力, 提高加氢活性金属的分散性, 从而表现出较好的轻质燃料油选择性和加氢活性。

本研究制备了含有丰富介孔结构的 Ni/W-USY/ Al_2O_3 催化剂^[10], 并用于费托蜡的加氢裂化反应评价中, 考察了该催化剂在费托蜡加氢裂化过程中反应性能随时间的变化及稳定后的产品特性, 研究了反应过程对催化剂金属活性中心、酸中心以及孔道性质的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

选用市售 USY 分子筛和拟薄水铝石 (Al_2O_3 质量分数为 73%) 为载体, USY 分子筛的 Si/Al 原子比为 3.31, 负载金属钨、镍分别来自国药集团化学试剂公司生产的六水合硝酸镍、无水偏钨酸铵, 催化

剂各组分质量比例为 $USY:Al_2O_3:NiO:WO_3 = 15:55:7:23$ 。具体制备方法为: 首先称取 USY、 Al_2O_3 、蒸馏水均匀混合, 经过滤、干燥后、挤条成型、高温焙烧后获得催化剂载体; 然后通过等体积浸渍法吸附 Ni、W 金属化合物; 最后经过干燥、焙烧获得 Ni/W-USY/ Al_2O_3 型费托蜡加氢裂化催化剂, 称为 DH, 并将反应后经焙烧再生的催化剂称为 DH-R, 将硫化后未反应催化剂称为 DH-S, 将反应后未焙烧催化剂称为 DH-RS。表 1 为新鲜催化剂 DH 的部分性质。

表 1 催化剂 DH 的部分物理性质
Table 1 Physical properties of DH

Shape	<i>d</i> /mm	Length	Bulk density
		/mm	$\rho/(g \cdot mL^{-1})$
Cylinder	1.50	3.00–5.00	0.772

1.2 原料分析

采用中国某 1.6×10^8 kg/年低温费托合成装置产品为原料, 原料元素组成、馏程分布、凝点 (SP) 以及密度见表 2。

表 2 费托蜡的元素组成及性质

Table 2 Elemental composition and properties of Fischer-Tropsch wax

Element	Content w/%					H/C (atomic ratio)	<i>t</i> _{sp} /℃	Density /(g·mL ⁻¹)
	C	H	N	S	O			
F-T wax	85.01	14.53	0	0	0.46	2.05	76	0.756
Boiling range distribution								
10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%
192.5	234.0	287.5	370.0	442.5	491.3	534.3	588.4	652.7

1.3 催化剂的表征及产品分析

采用日本岛津公司的 XRD-6100 型 X 射线衍射仪对样品进行晶体结构表征, 采用 Cu K α 射线 ($\lambda = 0.1542$ nm), $5^\circ - 70^\circ$ 扫描; 样品的比表面积和孔结构采用美国康塔公司生产的 NOVA 2000e 型多功能吸附仪进行测试, 比表面积通过 BET 法测算, 微孔和中孔分别采用 HK、BJH 法测定; 采用美国赛默飞世尔公司 Nicolet ls50 型红外光谱仪分析样品的表面酸性, $400 - 4000$ cm⁻¹ 扫描; 采用 NETZSCH 公司生产的 STA449C 分析仪在空气气氛下对硫态化催化剂进行 O₂-TG-DTA 分析, 升温速率为 20 °C/min。

采用 Agilent 7890B 气相色谱仪对裂解气产品进行分析; 采用德国海潮湖 OptiDist 全自动常减压蒸馏仪对液相产物进行切割蒸馏; 采用奥地利安东帕公司生产的 DMA4500M 型数字式密度计对石脑油、煤油、柴油的密度进行测量; 采用 JH0 91002 多

功能低温测定仪对柴油、煤油凝点进行测量; 采用 Agilent 7890B 气相色谱仪对蒸馏产物进行模拟蒸馏分析; 采用 Agilent 7890B-5975E 质谱仪对石脑油、柴油、煤油的族组成进行分析。

1.4 催化剂的性能评价

采用 30 mL 固定床反应装置进行催化剂的性能评价。评价前对催化剂进行吹扫、升压、硫化等程序进行处理。催化剂评价条件为: 反应温度 355 °C, 反应压力 4.0 MPa, 质量空速 1.5 h⁻¹, 氢油体积比 1000。反应过程取样周期为 24 h, 每次取样时间为 8 h。重质蜡 (≥ 370 °C 馏分) 转化率、裂解气 (C_{1-4}) 选择性、轻质燃料油 (≤ 350 °C 馏分油) 选择性及收率计算方式如下:

conversion (%) =
$$\frac{\text{raw}(\geq 370\text{ }^\circ\text{C}) - \text{produce}(\geq 370\text{ }^\circ\text{C})}{\text{raw}(\geq 370\text{ }^\circ\text{C})} \times 100\% \quad (1)$$

selectivity of light oil (%) =

$$\frac{\text{naphtha} + \text{kerosene} + \text{diesel}}{\text{naphtha} + \text{kerosene} + \text{diesel} + \text{C}_{1-4}} \times 100\%$$

(2)

selectivity of C₁₋₄ (%) =

$$\frac{\text{C}_{1,2} + \text{C}_{3,4}}{\text{naphtha} + \text{kerosene} + \text{diesel} + \text{C}_{1-4}} \times 100\%$$

(3)

yield of light oil (%) =

$$\frac{\text{naphtha} + \text{kerosene} + \text{diesel}}{\text{raw}} \times 100\%$$

(4)

2 结果与讨论

2.1 反应评价

图1为DH反应性能随时间的变化。由图1可知,重质蜡转化率随反应时间延长经历由高到低、再趋于平稳的过程。反应进行24 h,重质蜡转化率为85.34%,轻质燃料油收率和选择性分别为86.49%、95.43%,裂解气中C_{3,4}选择性达到4.05%,占总裂解气总量的88.70%;随着反应时间延长,重质蜡转化率缓慢降低,燃料油选择性提高,裂解气选择性降低;120 h以后,催化反应性能基本保持稳定,重质蜡转化率为73.95%,轻质燃料油收率和选择

性分别达到81.32%、98.46%,C_{3,4}选择性为1.53%,占裂解气总量的95.80%。

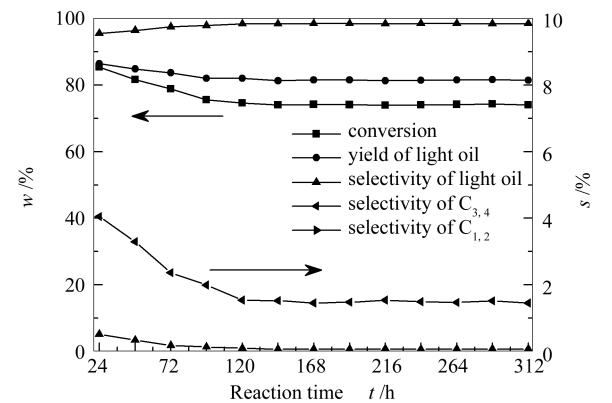


图1 催化剂性能随时间的变化
Figure 1 Curves of reaction performance with time

2.2 产品性质

选取催化剂评价稳定阶段(反应时间为288 h)的裂化产物进行常减压切割蒸馏,获得石脑油、煤油、柴油馏分,并对产物的理化性质进行分析,具体见表3。

表3 产品的物化性质
Table 3 Physical and chemical properties of the products

Item	Unit	Naphtha	Kerosene	Diesel
Chroma		colorless/transparent	colorless/transparent	colorless/transparent
Density	$\rho/(\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$	0.717	0.733	0.759
SP	$t/^{\circ}\text{C}$	—	<-51	-26
Bromine	$w/(\text{mg}\cdot(100\text{ g})^{-1})$	25.5	23.7	20.3
Sulfur	$w/\%$	0.0004	0.0006	0.0006
Calorific value	$Q/(\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1})$	47.17	47.03	47.48
Cetane number		—	—	71
Normal/isomerism	m/m	36.02/63.98	47.74/52.26	51.10/48.90
Boiling range distribution				
10%	$t/^{\circ}\text{C}$	62	143	189
20%	$t/^{\circ}\text{C}$	86	158	204
50%	$t/^{\circ}\text{C}$	131	173	244
70%	$t/^{\circ}\text{C}$	152	211	271
90%	$t/^{\circ}\text{C}$	174	228	305
Final distillate	$t/^{\circ}\text{C}$	199	241	348

由表3可知,切割所得轻质燃料油均呈现无色透明状,馏程分布满足相关中国五汽柴油及煤油GB6537—2006国家标准;石脑油、煤油、柴油的异构烃比例随着馏程的增加而降低,分别为63.98%、52.26%、48.90%;柴油凝点降低至-26℃,煤油凝点低于-51℃,热值均达到为47 MJ/kg以上,这是

因为同碳数烃类热值顺序为:烷烃>烯烃>环烷烃>芳烃,柴油、煤油主要以高热值的链烷烃组成且异构烃含量较高,因而具备较高的热值和较低的凝点;费托蜡以正构烷烃为主,经过裂化、异构化反应形成的大量支链,增加了烃类分子间的空间距离,导致其汽油、煤油、柴油产物的密度普遍低于中国国标要求。

图 2 为轻质燃料油的 GC-MS 分析质谱图^[11]。石脑油、煤油、柴油的碳数范围分别为 C_{5-12} 、 C_{7-16} 、 C_{9-22} ,且随着碳数的增加,正构碳数之间的峰强度明显降低,表明高碳数阶段的非正构烷烃含量降低;质谱图中的特征峰主要归属于正构烷烃、异构烷烃,无烯烃、芳烃、环烷烃组分,表明催化反应过程未有明显发生环化、芳构化等反应发生;异构烷烃主要以单

甲基、二甲基以及三甲基为主,且甲基基团主要集中在碳链两端 β 位,乙基基团含量相对较少,表明费托蜡的长链烃裂化过程遵守正碳离子反应机理,长链烃在酸活性位发生断链后,形成低碳烃的碳正离子进行甲基迁移,并通过快速加氢形成链端带甲基的异构烷烃^[12]。

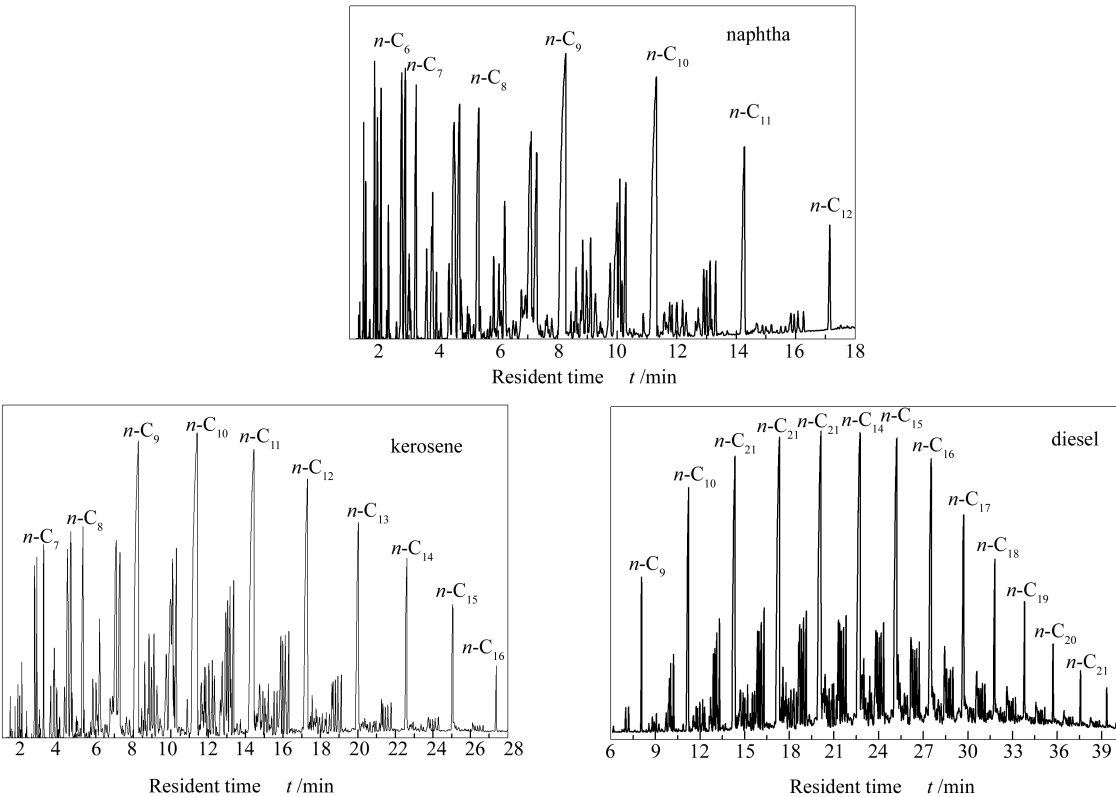


图 2 石脑油、煤油、柴油馏分段 GC-MS 分析质谱图
Figure 2 GC-MS analysis for the products of naphtha, kerosene and diesel

对产品 GC-MS 质谱图特征峰归一积分,获得 碳数分布图,具体见图 3。

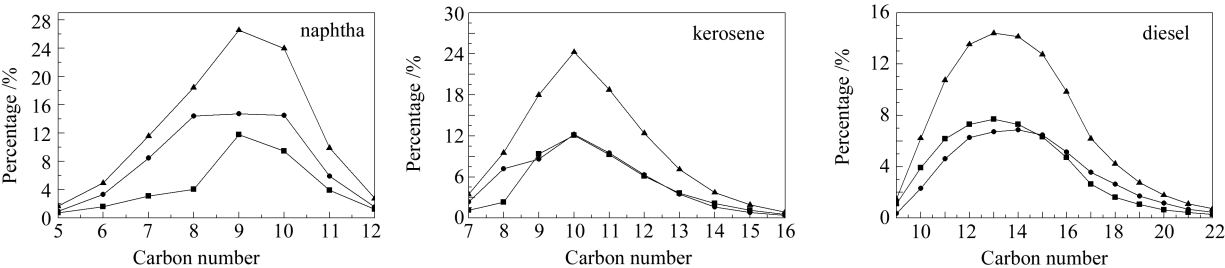


图 3 石脑油、煤油、柴油馏分段碳数分布图
Figure 3 Carbon number distribution of naphtha, kerosene and diesel oil
—■—: normal; —●—: isomer; —▲—: total

石脑油碳数主要集中在 C_{7-11} , 占总质量的 86.45%, 该范围异构烃含量为 49.93%, 占总异构烃含量的 86.30%; 煤油产物的 C_{10} 含量最高, 为

24.25%, 碳数在 C_{8-13} 含量占总量的 89.87%, 其中, 90.3% 的异构烃集中在此区间; 柴油产物碳数集中在 C_{10-18} , 占总质量的 92.15%, C_{13} 烷烃含量最

高,为 14.42%,碳数低于 15 时,异构烷烃含量低于正构烷烃,碳数高于 15 时,异构烷烃含量高于正构烷烃,总异构烷烃含量达到 48.9%。

2.3 催化剂的性质

2.3.1 XRF 分析

表 4 催化剂的元素组成(XRF)
Table 4 Elemental composition of the catalysts (XRF)

Sample	Content w/%					
	WO_3	SiO_2	NiO	Al_2O_3	Na_2O	SO_3
DH	27.16	8.65	8.28	53.30	0.27	0
DH-R	27.26	8.67	8.38	53.30	0.21	0.74

2.3.2 XRD 表征

图 4 为催化剂 DH 与 DH-R 的 XRD 谱图。

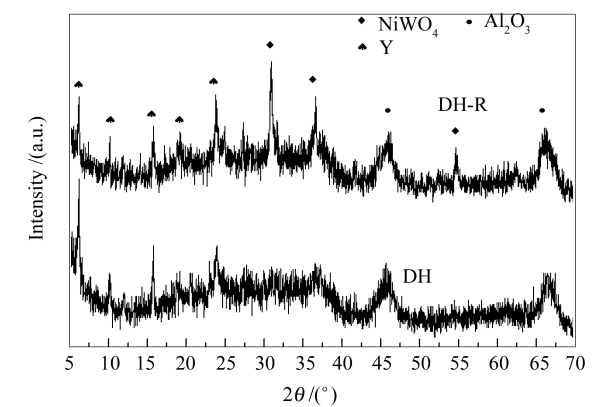


图 4 样品的 XRD 谱图
Figure 4 XRD patterns of the catalyst samples

由图 4 可知,DH 未发现明显的 NiO 、 WO_3 以及 NiWO_4 等金属氧化物衍射峰^[2],说明新鲜催化剂负载金属的分散性较好,但 DH-R 在 24.0° 、 31.0° 、

表 4 为新鲜催化剂 DH 与再生后催化剂 DH-R 的元素组成。通过对比可知,DH-R 的 Ni、W 金属元素以及 Al、Si 元素与 DH 基本相同,表明催化剂 DH 在反应过程中无明显金属流失现象,组成较稳定,但 DH-R 有少量 S 元素残余。

36.7° 、 54.6° 处出现代表 NiWO_4 的衍射峰,表明反应过程中 Ni、W 金属在催化剂上发生迁移并聚合形成较大晶粒的 NiWS 相活性态;两种催化剂在 6.3° 、 10.3° 、 15.9° 、 24.1° 处均出现代表 Y 型分子筛的特征峰,但 DH-R 的衍射峰强度均有所降低,其原因可能有两种:一种是分子筛孔道内部的 Ni、W 金属在反应过程发生聚集,经焙烧后形成较大的晶体颗粒,引起分子筛局部骨架结构发生扭曲或者坍塌^[13];另一种是原料中氧经加氢反应生成的水,在高温下对分子筛骨架中的部分 Al 产生脱除效应,同样引起分子筛骨架结构的部分坍塌,降低衍射特征峰的强度。

2.3.3 N_2 物理吸附-脱附表征

图 5 为 DH 与 DH-R 的 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布图。由图 5 可知,反应前后催化剂的等温线基本相同,均为 II 型吸附类型和 H2 型滞后回环类型;DH-R 的介孔孔径分布收窄,小于 39 nm 的孔径含量降低,大于 39 nm 的孔径分布基本与 DH 重合,介孔孔径分布更为集中。

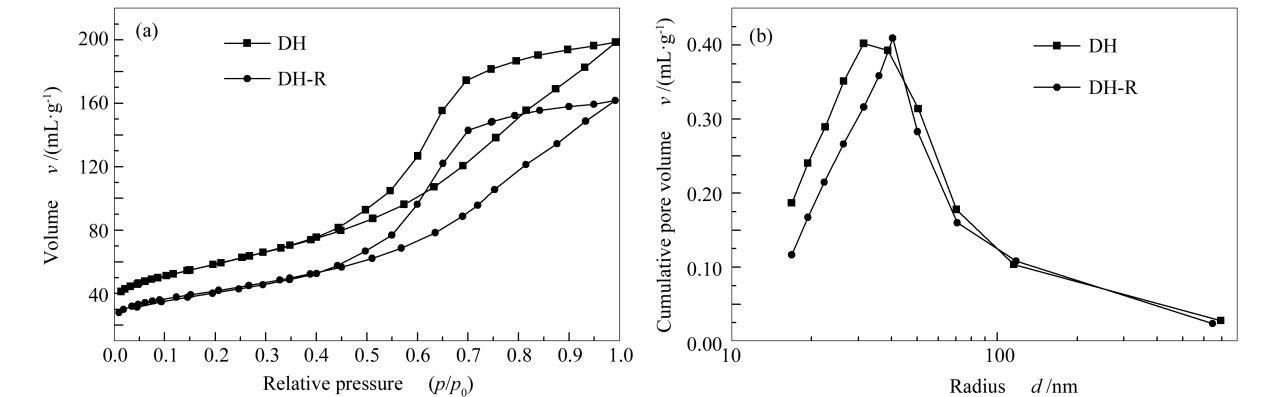


图 5 样品的 N_2 吸附-脱附曲线以及孔径分布图
Figure 5 N_2 -adsorption desorption curves and pore size distribution of the catalyst samples

表 5 为 DH 与 DH-R 的比表面积和孔结构数 据。DH 总比表面积为 $208\text{ m}^2/\text{g}$,其中,约 63.36%

为介孔比表面积,总孔容为 0.307 cm³/g,介孔孔容达到 85%,介孔平均孔径为 31.1 nm,介孔孔道结构较为丰富,有利于裂解生成的低碳烃快速移出孔道,提高轻质燃料油的选择性^[8,9]。反应结束后,DH-R 的比表面积、孔容均有所降低,总比表面积和总孔容分别降低了 30.84% 和 18.56%,而介孔比表面积、

介孔孔容的比例分别增加至 75.76%、90.0%。关联图 5 中反应后孔径分布情况分析可知,金属硫化物在反应过程中聚合形成的较大粒径晶粒,对催化剂中孔径 ≤ 39 nm 的孔道结构具有一定的堵塞、覆盖作用,从而降低微孔以及部分介孔的比表面积、孔容。

表 5 DH 催化剂的比表面积和孔结构
Table 5 Specific surface area and pore structure of samples

Sample	Specific surface area A/(m ² ·g ⁻¹)			Volume v/(cm ³ ·g ⁻¹)		d _{meso} /nm
	total	micro	meso	total	meso	
DH	208	74	134	0.307	0.261	31.1
DH-R	144	35	109	0.250	0.225	32.5

2.3.4 Py-FTIR 表征

图 6 为 DH 与 DH-R 的吡啶-红外光谱谱图,1450 cm⁻¹ 处吸收峰代表催化剂中 L 酸密度,1540 cm⁻¹ 处则代表 B 酸密度。

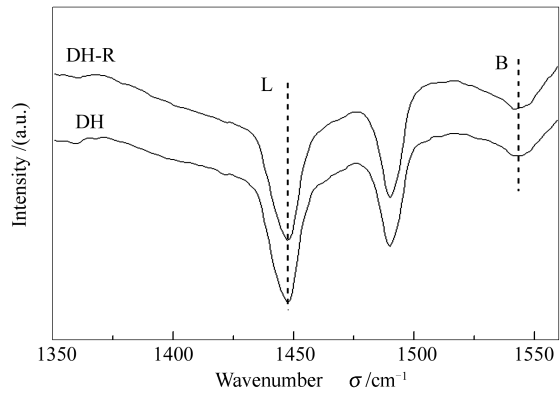


图 6 催化剂的吡啶-红外光谱谱图
Figure 6 Pyridine-FTIR spectra of the catalyst samples

由图 6 可知,DH 和 DH-R 中均存在 B 酸位与 L 酸位;通过吸收峰面积对比可知,反应后 DH-R 的 L 酸密度降低、B 酸密度增加。其原因可能在于:一是在反应生成的水作用下,Y 型分子筛骨架中 Si-O-Al 键在 Al-O 处发生断键,达到脱 Al 效应,并形成更多的 Si-OH^[14];另一方面是 Al₂O₃ 载体只含有 L 酸位,负载金属在反应后发生聚集并堵塞部分介孔结构,从而降低催化剂的 L 酸性,但同时金属分散性的降低,也使得金属与分子筛酸性羟基的相互作用降低^[15,16],B 酸密度相对增加。

2.3.5 XPS 表征

对硫化态新鲜 DH-S 和反应后 DH-RS 进行 Ni 2p 和 W 4f XPS 表征,根据结合能数据和文献报道

对 Ni 2p 和 W 4f XPS 谱进行拟合^[17-19],结果见图 7。

分析可知,Ni 2p XPS 谱图中 853.12、853.90、855.62 eV 三处谱峰分别对应硫化态 Ni²⁺ 物种 Ni 2p_{3/2}、NiWS 态 Ni²⁺ 物种的 Ni 2p_{3/2} 以及氧化态 Ni²⁺ 物种的 Ni 2p_{3/2} 特征峰^[18,19];W 4f XPS 谱图中 30.56 eV 处谱峰对应还原态 W⁰ 的 W 4f_{7/2} 特征峰^[20],32.67、33.92 eV 处谱峰分别为硫化态 W⁴⁺ 的 W 4f_{7/2} 和 W 4f_{5/2} 特征峰^[21,22],36.12 eV 处谱峰则为氧化态 W⁶⁺ 的 4f_{7/2} 特征峰^[19]。由此可知,催化剂表面 W 主要为 W⁰、WS(含 WS₂、NiWS 两种相态)、WO 化学态,Ni 为 NiS、NiWS、NiO 化学态。

通过对各物种峰面积进行归一化分析,获得催化剂表面 Ni、W 的化学态分布比例(如表 6 所示)。由表 6 可知,DH-S 中 NiS、NiWS、NiO 态的 Ni 分别为 23.52%、22.53%、53.95%,反应后 NiWS 态 Ni 显著增加至 32.76%,NiS、NiO 则降低至 19.08%、48.16%,表明反应过程中部分 Ni-S 键断裂并与 W 结合形成了更多的 NiWS,这与前期催化剂 XRD 分析结果一致;DH-S 中约 51.05% 的 W 以硫化态 W⁴⁺ 形式存在,22.53% 的 Ni 以 NiWS 相存在,考虑到催化剂 Ni/W 原子比为 0.945,可知以 WS₂、NiWS 相态存在的 W 分别为 27.21%、23.84%,同样分析可知 DH-RS 中以 WS₂、NiWS 相态存在的 W 分别为 14.59%、34.67%,同时发现反应后 DH-RS 中以还原态存在的 W 含量由 18.05% 增加至 21.74%,这表明催化剂中的 WS₂ 在反应过程中发生 W-S 断裂,部分与 Ni 形成 W-S-Ni 键,部分释放出 S 后形成 W-W 键。

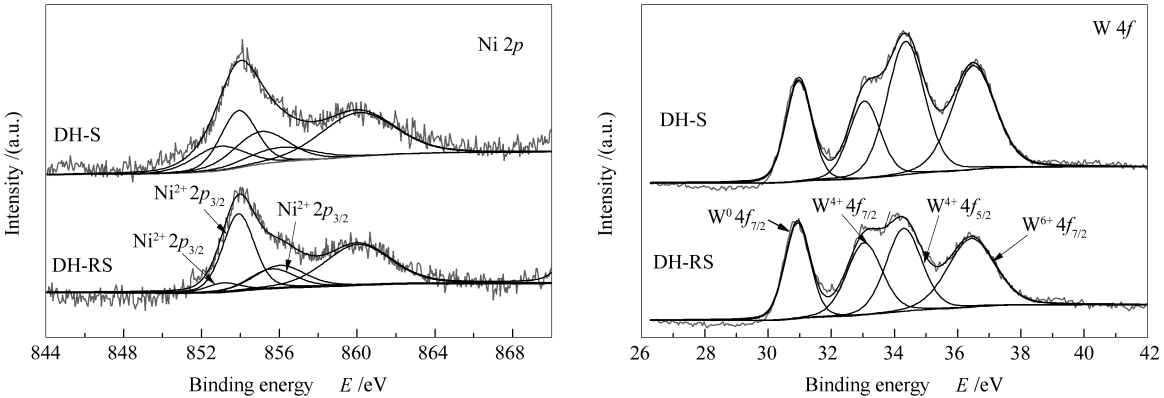


图 7 硫化态催化剂的 XPS 谱图
Figure 7 XPS of the sulfide catalysts

表 6 硫化态催化剂表面金属化学态分布比例
Table 6 Percentage of the surface metal species of sulfide catalysts

Sample	w / %					
	W ⁰	W ⁴⁺ S	W ⁶⁺ O	Ni ²⁺ S	Ni ²⁺ WS	Ni ²⁺ O
DH-S	18.05	51.05	30.90	23.52	22.53	53.95
DH-RS	21.74	49.26	29.00	19.08	32.76	48.16

2.3.6 TG-DTA 表征

图 8 为硫化态新鲜 DH-S 和反应后 DH-RS 在空气条件下的 TG-DTA 曲线,为硫化态金属与氧气发生反应形成氧化态金属的过程^[23]。由图 8 可知,两种样品在 275 和 503 ℃ 附近存在两个放热峰,放热区间分别为 120–375 ℃ (I) 和 375–745 ℃ (II),可分别归属于催化剂中 W⁰、WS₂ 和 NiWS^[23,24];在 120–745 ℃ 放热区间内,反应前后的硫化态催化剂 DH-S 和 DH-RS 的失重分别为 21.61% 和 9.09% (见表 7),其中,DH-RS 在 I 区间的失重为 2.01%,明显低于 DH-S 的失重 11.10%,这是因为反应过程中 WS₂ 含量降低而还原态 W⁰ 含量增加,一方面,减少了 DH-RS 中的 WS₂ 中 S 释放;另一方面,还原态 W⁰ 氧化形成更多的 WO₂,抵消了 DH-RS 在 I 区间的失重,这也导致其在区间 I 处放热达到 1.24 kJ/g,高于 DH-S 的 0.81 kJ/g^[25];DH-RS 在 II 区间内的

失重和放热均低于 DH-S,这可能是因为反应过程中 NiWS 相态增加并聚集形成较大的晶体颗粒,增加了晶体内部 S 释放的难度,导致再生 DH-R 中仍有少量的 S 存在。

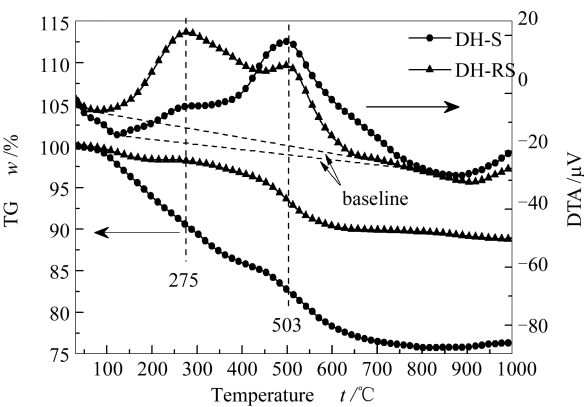


图 8 硫化态催化剂空气条件下的 TG-DTA 曲线
Figure 8 TG-DTA curves of the sulfide catalyst under air condition

表 7 DH-S 和 DH-RS 的 TG-DTA 分析
Table 7 TG-DTA analyses of DH-R and DH-RS

Catalyst	Lost weight w / %		I / (I+II) / %	Exothermic Q / (kJ·g ⁻¹)			I / (I+II) / %
	I	II		I	II	I+II	
DH-S	11.10	10.51	51.37	0.81	2.13	2.94	27.55
DH-RS	2.01	7.08	22.10	1.24	1.32	2.56	48.43

3 结 论

制备了具有丰富介孔结构的 Ni/W-USY/Al₂O₃ 型加氢裂化催化剂,在反应温度 355 ℃,反应压力 4 MPa,质量空速 1.5 h⁻¹,氢油体积比 1000 条件下,开展 312 h 连续进料反应。结果表明,反应初期催化剂活性较高,120 h 后趋于平稳,重质蜡转化率稳定在 73.95%,轻质燃料油选择性达到 98.46%,裂解气选择性仅为 1.54% 且以 C_{3,4} 为主。

费托蜡加氢裂化生成的石脑油、煤油、柴油均为无色透明状,以正构烷烃和含有甲基、多甲基取代的异构烷烃组成,异构烃比例分别为 63.98%、52.26%、48.90%,催化剂表现出很好的加氢异构

性能。

对反应前后催化剂分析发现,新鲜催化剂金属分散性较好,介孔孔容达到总孔容的 85%,具有丰富的介孔孔道性质;反应初期加氢活性中心主要包含 WS₂、NiWS 两种, W 以 W⁰、WS₂、NiWS、WO₄ 相态存在, Ni 以 NiS、NiWS、NiO 相态存在;随着反应的进行, WS₂、NiS 部分发生迁移形成更多 NiWS 相,部分 W-S 键断裂释放出 S 后形成 W-W 键,导致反应稳定后的加氢活性中心 NiWS 相增加、WS₂ 相降低,并聚集形成较大晶粒,使得催化剂孔道性质和酸性质发生变化。

参考文献

- [1] GREGOR H, ERIK R, MATTHIAS J. Design and evaluation of a Fischer-Tropsch process for the production of waxes from biogas[J]. Energy, 2017, **132**(1): 370–381.
- [2] 杨超, 蒋坚, 鲁丹. F-T 合成蜡油加氢裂解反应过程研究进展[J]. 化工进展, 2013, **32**(12): 2882–2890.
(YANG Chao, JIANG Jian, LU Dan. Advances in Fischer-Tropsch wax hydrocracking process[J]. Chem Ind Eng Prog, 2013, **32**(12): 2882–2890.)
- [3] DIETER L. Hydrocracking of iron-catalyzed fischer-tropsch waxes[J]. Energy Fuels, 2005, **19**(5): 1795–1803.
- [4] JIANG J, YANG C, LU Z J, DING J, LI T, LU Y, CAO F H. Characterization and application of a Pt/ZSM-5/SSMF catalyst for hydrocracking of paraffin wax[J]. Catal Commun, 2015, **60**(5): 1–4.
- [5] YAN P H, TAO Z C, HAO K, WANG Y D, YANG Y, LI Y W. Effect of impregnation methods on nickel-tungsten catalysts and its performance on hydrocracking Fischer-Tropsch wax[J]. J Fuel Chem Technol, 2013, **41**(6): 691–697.
- [6] HAAN-DE R, JOORST G, MOKOENA E, NICOLAIDES C P. Non-sulfided nickel supported on silicated alumina as catalyst for the hydrocracking of *n*-hexadecane and of iron-based Fischer-Tropsch wax[J]. Appl Catal A: Gen, 2007, **327**(2): 247–254.
- [7] KAZAKOW M O, NADEINA K A, DANILOVA I G, DIK P P, KLIMOV O V, PEREYMA V Y. Hydrocracking of vacuum gas oil over NiMo/Y-Al₂O₃: Effect of mesoporosity introduced by zeolite Y recrystallization[J]. Catal Today, 2018, **305**(1): 117–125.
- [8] 李宇慧, 冯丽娟, 王景刚, 徐康文, 李春虎. MoO₃/Al₂O₃ 介孔催化剂在柴油氧化脱硫中的应用[J]. 石油学报(石油加工), 2011, **27**(6): 878–883.
(LI Yu-hui, FENG Li-juan, WANG Jing-gang, XU Kang-wen, LI Chun-hu. Oxidative desulfurization of diesel oil by mesoporous catalyst MoO₃/Al₂O₃[J]. Acta Pet Sin (Pet Process Sect), 2011, **27**(6): 878–883.)
- [9] ATAUSHI I, DAISUKE K, THANITA S, HIROYUKI N, TADANON H. Preparation and characterization of zeolite-containing silica-aluminas with three layered micro-meso-meso-structure and their reactivity for catalytic cracking of soybean oil using Curie point pyrolyzer[J]. Fuel Process Technol, 2017, **161**(15): 8–16.
- [10] 李涛, 车晓莉, 云一峰, 陶智超, 赵春利, 杨勇, 李永旺. 无定形硅铝载体的酸性对费托蜡加氢裂化反应中柴油选择性的影响[J]. 燃料化学学报, 2017, **45**(5): 589–595.
(LI Tao, CHE Xiao-li, YUN Yi-feng, TAO Zhi-chao, ZHAO Chun-li, YANG Yong, LI Yong-wang. Study of the relationship between the acidity of amorphous silica-alumina supports and diesel selectivity in Fischer-Tropsch wax hydrocracking[J]. J Fuel Chem Technol, 2017, **45**(5): 589–595.)
- [11] SIMONE G, LAURA A P, VINCENZO C, CHIARA G. Liquid fuels from Fischer-Tropsch wax hydrocracking: Isomer distribution[J]. Catal Today, 2010, **156**(1/2): 58–64.
- [12] VINCENZO C, CHIARA G, WALLACE O P, ROSA C, ROBERTO G, PIETRO S. Middle distillates from hydrocracking of FT waxes: Composition, characteristics and emission properties[J]. Catal Today, 2010, **149**(1/2): 40–46.
- [13] 杨平, 辛靖, 李明丰. 负载 Mo、W 氧化物对 Y 型分子筛结构及酸性的影响[J]. 石油学报(石油加工), 2011, **25**(5): 668–673.
(YANG Ping, XIN Jing, LI Ming-feng. Effects of Molybdenum/Tungsten Oxides Loading on Structure and Acidity of Y Zeolites[J]. Acta Pet Sin (Pet Proces Sect), 2011, **25**(5): 668–673.)
- [14] 覃正兴, 申宝剑. 水热处理过程中 Y 分子筛的骨架脱铝、补硅及二次孔的形成[J]. 化工学报, 2016, **67**(8): 3160–3167.
(TAN Zheng-xing, SHEN Bao-jian. Dealumination, silicon reinsertion, and secondary pore formation in steaming of zeolite Y[J]. J Chem Ind Eng, 2016, **67**(8): 3160–3167.)
- [15] JOHN W. Hydrocracking processes and catalysts[J]. Fuel Process Technol, 1993, **35**(2): 55–85.
- [16] GOLUBINA E V, LOKTEVA E S, EROKHIN A V, VELIGZHANIN A A, ZUBAVICHUS Y V, LIKHOLOBOV V A, LUNIN V V. The role of metal-support interaction in catalytic activity of nanodiamond-supported nickel in selective phenylacetylene hydrogenation[J]. J Catal, 2016, **344**: 90–99.
- [17] 左东华, 聂红, MICHEL Vrinat, 石亚华, MICHEL Lacroix, 李大东. 硫化态 NiW/Al₂O₃ 催化剂加氢脱硫活性相的研究 I. XPS 和 HREM 表征[J]. 催化学报, 2004, **25**(4): 309–314.

- (ZUO Dong-hua, NIE Hong, MICHEL Vrinat, SHI Ya-hua, MICHEL Lacroix, LI Da-dong. Study on the hydrodesulfurization active phase insulfided NiW/ Al_2O_3 catalyst I. XPS and HREM characterizations[J]. Chin J Catal, 2004, **25**(4): 309–314.)
- [18] SANTOLALLA-VARGAS C E, SUAREZ T V A, REYES J A, CROMWELL D K, PAWELEC B, FIERRO J L G. Effects of pH and chelating agent on the NiWS phase formation in NiW/ γ - Al_2O_3 HDS catalysts[J]. Mater Chem Phys, 2015, **166**: 105–115.
- [19] DIAZ-DE-LEON J N, PICQUART M, MASSIN L, VRINAT M, REYES-LOS-DE J A. Hydrodesulfurization of sulfur refractory compounds: Effect of gallium as an additive in NiWS/ γ - Al_2O_3 catalysts[J]. J Mol Catal A: Chem, 2012, **363–364**: 311–321.
- [20] PARTHASARATHI B, SEENIVASAN H, RAJAM K S, WILLIAM G. XRD, FESEM and XPS studies on heat treated Co-W electrodeposits [J]. Mater Lett, 2012, **76**: 103–105.
- [21] LU S S, XIAO S, ZHANG L M, DONG B, GAO W K, DAI F N, LIU B, CHAI Y M, LIU C G. Heterostructured binary Ni-W sulfides nanosheets as pH-universal electrocatalyst for hydrogen evolution[J]. Appl Surf Sci, 2018, **455**: 455–435.
- [22] SZILAGYI I M, SAJIO I, KIRALY P, TARKANYI G, TOTH A L. Phase transformations of ammonium tungsten bronzes[J]. J Therm Anal Calorim, 2009, **98**(3): 707–716.
- [23] 张军. 加氢裂化多产中间馏分油分子筛和催化剂的设计[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2008: 91–95.
(ZHANG Jun. Design of zeolites and hydrocracking catalyst for maximizing middle distillates[D]. Qingdao: China University of Petroleum, 2008: 91–95.)
- [24] 闫鹏辉. 费托蜡合成蜡在 Ni/W-HY- Al_2O_3 催化剂上的加氢裂化性能基础研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2013: 37–42.
(YAN Peng-hui. Fundamental research of hydrocracking performance over Ni/W-HY/ Al_2O_3 catalyst on fischer-tropsch wax[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2013: 37–42.)
- [25] 张健, 卢海龙, 孙建伟, 姚建东, 李全芝. 分子筛和 γ - Al_2O_3 混合载体上负载 Ni 和 W 的加氢裂解催化剂的 EXAFS 研究[J]. 高等学校化学学报. 2000, **21**(10): 1459–1463.
(ZHANG Jian, LU Hai-long, SUN Jian-wei, YAO Jian-dong, LI Quan-zhi. EXSFS study of Ni/W/zeolite/ Al_2O_3 hydrocracking catalyst sulfurized with different modified zeolites[J]. Chem J Chin Univ, 2000, **21**(10): 1459–1463.)