

氧化铝和磷改性对非负载型催化剂 结构和加氢脱硫性能的影响

曾 鹤 施 岩 李鹤鸣 王 晨 王海彦*

(辽宁石油化工大学化学化工与环境学部石油化工学院 辽宁 抚顺 113001)

摘 要 采用共沉淀法制备了 Ni-Mo 非负载型加氢脱硫催化剂,利用 X 射线粉末衍射分析(XRD)、低温 N₂ 吸附分析(BET)、红外光谱分析(Py-IR、FT-IR)、氢气程序升温还原(H₂-TPR)、程序升温脱附分析(NH₃-TPD)、拉曼光谱分析(LRS)和气相色谱分析(GC-PFPD)等技术手段,考察了 Al₂O₃ 和磷对催化剂结构性能的影响。研究表明,Al₂O₃ 能够增加催化剂的孔容、孔径、比表面积,增加 Lewis (L) 酸酸量的同时形成了 Brønsted (B) 酸位。在含有 Al₂O₃ 的催化剂中加入磷会形成 Al-P-O 结构,阻止 NiAl₂O₄ 尖晶石结构的形成,减小活性组分与 Al₂O₃ 之间的作用;同时磷能够减少四面体配位 Mo 物种数量,增加八面体配位 Mo 物种数量。催化剂具有较长的使用寿命;磷的加入使催化剂酸性由强酸性变成弱酸性,加氢脱硫活性由 94% 增加到 99.8%。在温度 280℃,压力 4.0 MPa、液时空速 2.0 h⁻¹ 和氢油体积比 500 条件下,可将催化裂化柴油中的 4-甲基二苯并噻吩(4-MDBT)、4,6-二甲基二苯并噻吩(4,6-DMDBT)和 2,4,6-三甲基二苯并噻吩(2,4,6-TMDBT)深度脱除,硫含量由 3950 μg/g 降至 7.9 μg/g。

关键词 非负载催化剂;Ni-Mo;加氢脱硫;氧化铝;磷

中图分类号:O643.3; TQ519

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2016)08-0951-09

DOI:10.11944/j.issn.1000-0518.2016.08.150425

非负载型加氢催化剂由于活性组分含量和活性位密度远高于传统的负载型加氢催化剂,因而具有较高的油品加氢脱硫(HDS)、加氢脱氮(HDN)和芳烃加氢饱和性能^[1-3]。由 Exxon Mobil、Albemarle 和 Nippon Ketjen 公司联合开发非负载型加氢脱硫催化剂(NEBULA)的活性至少是现有负载型加氢脱硫催化剂活性的 3 倍^[4]。非负载型催化剂主要是以 VIB、VIII 族金属为活性相,其中以 Ni-Mo 作为催化剂活性组分具有较高的加氢脱硫活性,对高硫柴油可进行超深度脱硫^[5-6]。

非负载型加氢脱硫催化剂存在的主要问题是金属组分量、比表面积小,在一定程度上影响了其工业应用。刘欢等^[7]以碱式碳酸镍为镍源制备非负载型 Ni-Mo 催化剂可以提高比表面积。Slavik 等^[8-9]发现,Al₂O₃ 可明显提高非负载型催化剂的比表面积,孔容孔径和机械强度。磷是加氢脱硫催化剂的常用助剂,但研究者对磷作用机理的认识各不相同。Roquero 等^[10-14]认为,磷的主要作用在于促进四面体配位 Mo 物种向八面体转变,Mo 的八面体结构很容易被硫化,是形成高活性 II 型 Ni-Mo-S 活性相的前驱体,有助于提高加氢脱硫活性。Sigurdson 等^[15-17]认为适量的 P 能够改变催化剂的孔结构,提高边角位活性组分间的分散度,增加催化剂的 HDS 和 HDN 活性。

本文以 Ni-Mo 复合氧化物为前驱体,在共沉淀时加入 Al₂O₃,采用浸渍法加入磷,制备了一系列 Ni-Mo-P-Al 催化剂。以催化裂化柴油为原料考察了催化剂的 HDS 性能,对催化剂进行了 X 射线粉末衍射分析(XRD)、低温 N₂ 吸附分析(BET)、红外外光谱分析(Py-IR、FT-IR)、氢气程序升温还原(H₂-TPR)、程序升温脱附分析(NH₃-TPD)、拉曼光谱分析(LRS)和气相色谱分析(GC-PFPD)表征,研究了 Al₂O₃ 和磷对非负载型 Ni-Mo 催化剂中活性相结构与加氢脱硫性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

硝酸镍(Ni(NO₃)₂·6H₂O)、钼酸铵((NH₄)₆Mo₇O₄·4H₂O)、硫酸铝(Al₂(SO₄)₃·18H₂O)、磷酸二氢

铵($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)、氨水($\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$)等试剂均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司。催化裂化柴油由大连西太平洋石油化工有限公司提供,硫含量为 $3950\text{ }\mu\text{g/g}$ 。Rigaku D/max-RB 型 X 射线衍射仪(日本岛津公司);TriStar 3000 型自动吸附仪、Nicolet-6700 型红外光谱仪、TPR 程序升温仪和 Autochem 2910 型升温脱附分析仪(美国 Micromeritics 公司);LabRAM. HR-800 型共聚焦显微拉曼光谱仪(法国 Horiba Jobin yvon 公司);S-4800 型冷场发射扫描电子显微镜(日本日立公司);JEM-2100 型 G2 F20 场发射投射电子显微镜(日本 JEOL 公司);CP-3800 型气相色谱仪(日本 Varian 公司),配脉冲火焰光度检测器(GC-PFPD,日本岛津公司)和 AD-100 型十六烷值分析仪(北京爱迪神州科技公司)。

1.2 催化剂的制备

将钼酸铵溶于去离子水,加热到 $80\text{ }^\circ\text{C}$,逐滴加入氨水调节至 $\text{pH}=10$,得到溶液 A。将硝酸镍溶于去离子水,加热至 $80\text{ }^\circ\text{C}$,得到溶液 B。将溶液 B 缓慢滴加到溶液 A 中($n(\text{Ni}):n(\text{Mo})=2:1$),连续搅拌 3 h ,在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下老化 3 h ,过滤,洗涤,在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥,在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 下焙烧,得到催化剂 Ni-Mo 催化剂;与 Ni-Mo 催化剂的制备方法相同,在沉淀过程中同时滴加 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液,得到 Ni-Mo-Al 催化剂,其中 Al_2O_3 质量分数为 20% 。用一定浓度的磷酸二氢铵溶液浸渍 Ni-Mo-Al 催化剂,经干燥、 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧得到 Ni-Mo-P-Al 催化剂(磷的质量分数 1.5%)。

1.3 催化剂表征

1.3.1 X 射线衍射分析(XRD) 采用 X 射线衍射仪进行样品的物相分析表征,X 射线源为 $\text{CuK}\alpha(\lambda=0.15406\text{ nm})$,管电压 40 kV ,管电流 40 mA ,扫描范围 $5^\circ\sim70^\circ$,扫描速率 $4^\circ/\text{min}$ 。

1.3.2 低温 N_2 吸附分析(BET) 使用自动吸附仪,分析样品的比表面积、孔容和孔径。 N_2 为吸附质,将催化剂在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 下真空脱气 6.0 h ,然后于 $-196\text{ }^\circ\text{C}$ 回充 N_2 气至常压。

1.3.3 红外光谱分析(FT-IR,Py-IR) 使用红外光谱仪测定催化剂的红外光谱和吡啶吸附后的酸位。将催化剂样品在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 脱水处理 2 h ,降温至室温进行吸附吡啶处理,在 $140\text{ }^\circ\text{C}$ 下抽真空处理 2 h ,以除去表面物理吸附的吡啶。样品处理好后进行红外漫反射光谱分析,采集在 $4000\sim400\text{ cm}^{-1}$ 范围内的数据

1.3.4 拉曼光谱分析(LRS) 采用共聚焦显微拉曼光谱仪进行分析,所用激发光源为 325 nm 的单色激光,狭缝为 400 nm ,信号积分时间 $10\sim20\text{ s}$,镜头为 50 倍长焦距,输入激光功率为 100 mW 。

1.3.5 程序升温还原(H_2 -TPR) 使用 TPR 程序升温仪进行程序升温还原,以体积分数为 5% 的 H_2/N_2 混合气为还原气,气体流速 40 mL/min ,样品用量 50 mg ,以 $10\text{ }^\circ\text{C/min}$ 的速率从室温升到 $900\text{ }^\circ\text{C}$,由气相色谱仪(TCD 检测器)检测耗氢量。

1.3.6 程序升温脱附分析(NH_3 -TPD) 采用升温脱附分析仪分析,取 $100\text{ mg}(0.38\sim0.83\text{ mm})$ 样品置于石英管中,在 Ar 吹扫下升温至 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 并恒温预处理 1 h ,然后降温并保持在 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 下吸附氨气 10 min , $10\text{ }^\circ\text{C/min}$ 的速率升至 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 进行氨气脱附。其中,Ar 流量为 40 mL/min ,热导检测器(TCD)。

1.3.7 催化剂机械强度分析 采用 ZQJ 智能颗粒强度试验机对催化剂强度进行测定。

1.3.8 催化剂活性评价 催化剂的活性评价在固定床微反装置上进行,催化剂的装填体积为 10 mL ,放置在反应管中间位置,两端以不小于 0.38 mm 目的石英砂填充。采用质量分数 3% CS_2 的环己烷溶液作为预硫化试剂,预硫化条件为:温度 $320\text{ }^\circ\text{C}$ 、氢气压力 3.0 MPa 、空速 2 h^{-1} ,时间 12 h 。以硫含量为 $3950\text{ }\mu\text{g/g}$ 的西太平洋催化柴油作为反应原料考察催化剂的加氢脱硫性能,反应条件为:总压 4.0 MPa 、空速 2.0 h^{-1} 、温度 $280\text{ }^\circ\text{C}$,氢油体积比 500 ,稳 5 h 后取样。原料及脱硫反应产物的定量分析采用微库伦综合分析仪测量硫含量。硫类型分析采用气相色谱仪,配脉冲火焰光度检测器(GC-PFPD)。

2 结果与讨论

2.1 催化剂晶体结构

由图 1 可以看出,3 种催化样品剂均在 14.16° 、 25.34° 、 28.57° 、 32.70° 、 38.54° 、 43.72° 和 47.54° 处出现衍射峰(JCPDS 00-033-0948,00-018-0879)是 NiMoO_4 特征峰。 Ni-Mo-Al 催化剂在 $37.55^\circ(31)$ 、

45. 89°(400) 和 66. 8°(440) 处出现了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体特征衍射峰(JCPDS 10-0425), 没有检测到 MoO_3 特征峰,说明 Mo 活性相比较均匀分布, 没有形成大团聚晶粒。Ni-Mo-P-Al 催化剂在 23. 40°、26. 65° 出现 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 特征峰(JCPDS 13-0264)。

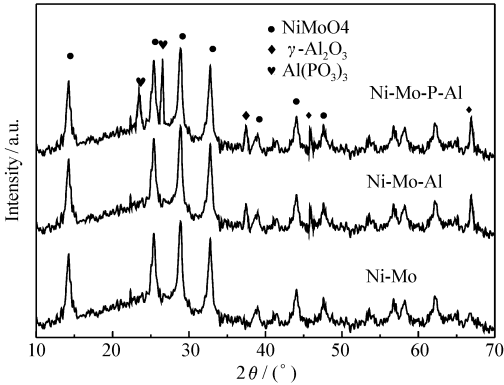


图 1 催化剂 XRD 谱图
Fig. 1 XRD patterns of catalysts

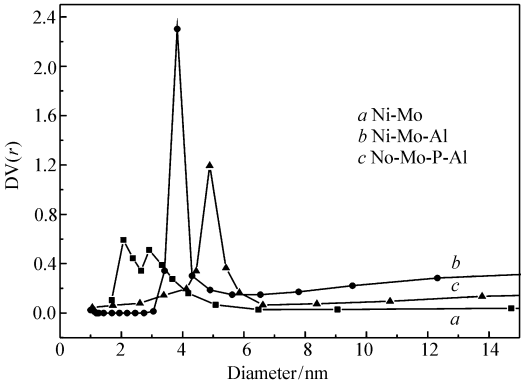


图 2 催化剂的孔径分布
Fig. 2 Pore distribution curves of catalysts

2.2 催化剂孔结构

由图 2 可以看出, Al_2O_3 的加入明显改变了孔结构。Ni-Mo 催化剂孔集中在 1. 6 ~ 2. 6 nm 和 2. 6 ~ 3. 6 nm 处, 孔径较小, 且不集中。加入了 Al_2O_3 后, 孔径集中分布在 3. 4 ~ 4. 3 nm 之间, Al_2O_3 提高了比表面积和孔体积, 扩大了孔径, 有利于大分子硫化物在孔道内的扩散, 有利于提高催化剂的脱硫活性^[18]。磷的加入又进一步扩大了孔径, 集中分布在 4. 8 ~ 5. 2 nm 之间。

由表 1 可以看出, Ni-Mo 催化剂的比表面仅为 73 m^2/g , 孔容 0. 18 mL/g , 最可几孔径为 2. 9 nm, 机械强度仅有 87 N/cm ; 而 Ni-Mo-Al 的比表面高达 189 m^2/g , 孔容 0. 67 mL/g , 最可几孔径为 3. 8 nm, 机械强度为 110 N/cm 。可见加入 Al_2O_3 后催化剂的表面积、孔容、机械强度均明显增加。磷的加入堵塞了催化剂的部分孔道, 使比表面积和孔容减小。同时磷的加入使孔变大, 最可几孔径增大到 5. 0 nm。

表 1 催化剂的结构性质
Table 1 Textural properties of catalysts

Catalysts	Surface area/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore volume/($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore diameter/nm	Mechanical strength/($\text{N} \cdot \text{cm}^{-1}$)
Ni-Mo	73	0. 18	2. 9	87
Ni-Mo-Al	189	0. 67	3. 8	110
Ni-Mo-P-Al	131	0. 38	5. 0	110

由图 3 可以看出, Ni-Mo 催化剂吸附曲线形状基本符合 IUPAC 分类中的 H_4 型, 应是狭缝状孔道^[19]。滞后环主要分布在相对压力在 0. 5 ~ 0. 9 范围内, 表明催化剂中形成了大量介孔孔道, 且在相对压力较高处, 加入 Al_2O_3 和磷后的滞后环明显变宽, 说明催化剂对 N_2 的吸附能力增强。这表明适量的 Al_2O_3 和磷能够提高催化剂的孔容, 这对催化剂的脱硫活性是有利的。

2.3 催化剂的酸性

2.3.1 Py-IR 和 $\text{NH}_3\text{-TPD}$ 分析 图 4 是催化剂 Py-IR 谱图, Ni-Mo 催化剂在 1450 cm^{-1} 处分别有明显的 Lewis (L) 酸吡啶吸收峰, 1540 cm^{-1} 处没有出现 B 酸特征峰。加入 Al_2O_3 后催化剂 L 酸量增加, 同时生

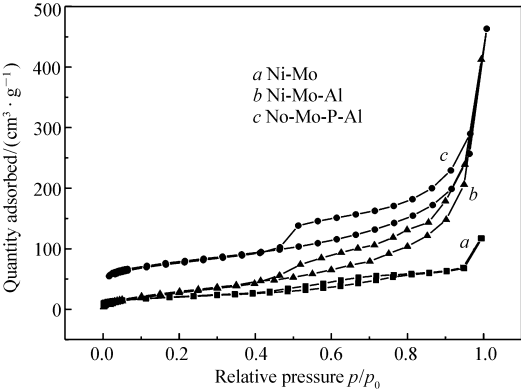


图 3 催化剂的 N_2 吸附-脱附等温线
Fig. 3 The N_2 adsorption desorption isotherms of the catalysts

成了 Brønsted (B) 酸,总酸量增加。通常非负载型催化剂中 L 酸位由金属 Mo 提供^[20],加入 Al₂O₃ 后 B 酸 L 酸量都有所增加,因为 Al₂O₃ 的加入促进了 Ni-Mo 之间的相互作用,Ni 以 Mo-O-Ni 的方式结合使 L 酸量增加的同时形成了 B 酸位。磷的加入未能改变催化剂的酸类型分布。借鉴 Delmon 等提出的分段计算脱附峰法,半定量算出催化剂中酸分布状况^[21]列于表 3。从表 3 和图 5 可以看出,磷的加入改变了强酸、中强酸、弱酸的分布。一般脱附温度与酸强弱有关,低温脱附峰(150 ~ 250 ℃)相应于弱酸中心,中温峰(250 ~ 400 ℃)相应于中强酸中心,高温峰(>400 ℃)相应于强酸中心^[22]。可见加入磷后催化剂中弱酸中心明显增加 (Mo-Ni-P-Al > Mo-Ni-Al > Ni-Mo);中强酸中心略有增加,强酸中心含量降低 (Mo-Ni-Al > Ni-Mo > Mo-Ni-P-Al)。磷的加入使催化剂的一部分强酸向弱酸方向转化,有助于提高催化剂的抗积炭能力^[23]。

表 2 催化剂的酸类型分析
Table 2 The acid type of the catalysts

Catalysts	Totle acid/(mmol·L ⁻¹)	B acid/(mmol·L ⁻¹)	L acid/(mmol·L ⁻¹)
Ni-Mo	0.252	0	0.252
Ni-Mo-Al	0.355	0.053	0.302
Ni-Mo-P-Al	0.399	0.067	0.332

表 3 催化剂的酸中心分布
Table 3 Relative amounts of acid sites with different strengths in the catalysts

Catalysts	Relative content/% (150 ~ 250 ℃)	Relative content/% (250 ~ 400 ℃)	Relative content/% (400 ~ 600 ℃)
Ni-Mo	28.2	36.2	35.6
Ni-Mo-Al	38.3	32.1	29.6
Ni-Mo-P-Al	49.1	35.9	15.0

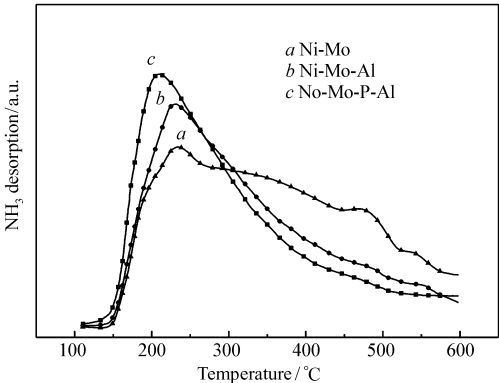


图 5 催化剂 NH₃-TPD 谱图
Fig.5 The NH₃-TPD spectra of catalysts

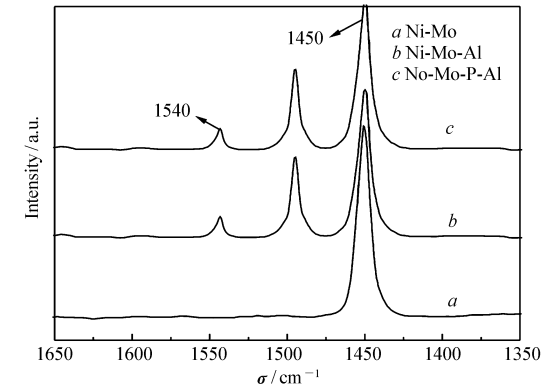


图 4 催化剂的 Py-IR 分析谱图
Fig. 4 The Py-IR spectra of catalysts

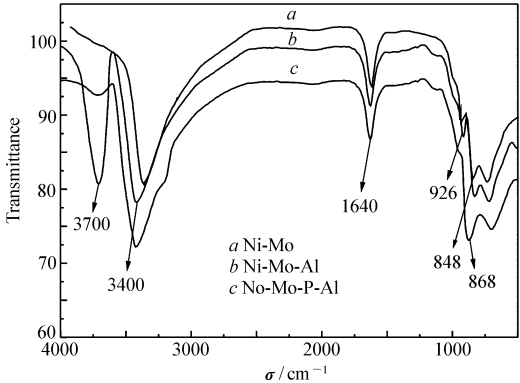


图 6 催化剂的红外分析谱图
Fig. 6 FT-IR spectra of the catalysts

2.3.2 红外光谱分析 由图 6 可以看出,Ni-Mo 催化剂,在 3440 cm⁻¹处出现一个结晶水的振动峰,在 1640 cm⁻¹处是N—H—N的伸缩振动峰,说明存有少量的铵根未完全分解。钼酸根的伸缩振动主要在指纹区 1000 ~ 600 cm⁻¹范围内体现。波数在 1000 ~ 900 cm⁻¹表示 Mo=O 的振动;其中 926 和 848 cm⁻¹是 Mo 氧化物的振动峰,800 ~ 700 cm⁻¹是Mo—O—Mo的反对称振动或者是O—Mo—O的伸缩振动,或者是

两种振动均存在^[24]。Ni-Mo-Al 催化剂在 3735 ~ 3688 cm⁻¹ 处出现一个较大的—OH 振动峰,—OH 与 Al 形成了 Al—OH 键和 Al—OH—Al 键覆盖在 Al₂O₃ 表面^[25]。Ni-Mo-P-Al 催化剂的谱图中,在 3735 ~ 3688 cm⁻¹ 处峰明显减弱,甚至基本消失。说明浸渍磷后 Al—OH—Al 和 Al—OH 键减弱,这是因为磷与 Al—OH 形成了 P—OH,在催化剂中形成了更多的—OH,也就会有更多的 Mo 活性位,有助于提高催化剂的 HDS 活性^[26]。同时浸渍磷后 Mo 氧化物的峰从 926 cm⁻¹ 变到低波数 868 cm⁻¹ 处,且峰强度有所增加,进一步表明磷促进了 Mo 物种活性位的形成^[24]。

2.4 氧化还原性能

H₂-TPR 曲线可以提供关于氧化态催化剂的可还原性及不同组分间的相互作用等有关信息^[27]。一般 MoO₃ 的还原分为两步:MoO₃ 还原成 MoO₂ 再还原成 Mo,低温 TPR 还原峰是 Mo 的八面体向四面体的还原 (Mo⁶⁺-Mo⁴⁺)。高温还原峰主要是四面体 Mo 的还原。从图 7 可以看出, Ni-Mo 催化剂在 300 ~ 800 °C 范围内出现 3 个峰还原峰,分别在 430、570 和 700 °C 左右。其中 430 °C 处明显的耗氢峰,对应于高价 Mo 向低价 Mo 的还原;700 °C 的还原峰是低价 Mo 的还原^[28]。在 550 ~ 650 °C 的较缓和还原峰,归属为 Ni-Mo 之间相互作用物种 Ni-Mo-O 的还原^[29]。Ni-Mo-Al 催化剂出现 4 个还原峰,除与 Ni-Mo 催化剂相同的 3 个还原峰外,在高温 750 °C 处出现还原峰,是 Ni 与 Al₂O₃ 形成了 NiAl₂O₄ 尖晶石^[30]。加入磷后 Ni-Mo-P-Al 催化剂 TPR 曲线中高价态 Mo 的还原峰面积变大,高温处低价 Mo 的还原峰明显减弱,进一步说明磷促进四面体物配位 Mo⁴⁺ 物种减少,八面体配位 Mo⁶⁺ 物种增加。同时高温处 750 °C 的还原峰的基本消失,是因为磷与 Al₂O₃ 形成了 AlPO₄ 相,减小了活性组分 Ni 与 Al₂O₃ 间相互作用力。同时,磷的加入使低温处高价态 Mo 的还原温度升高 30 °C 左右,可能原因正如 BET 中的分析,磷增大了孔径,使颗粒变大,提高了还原温度。

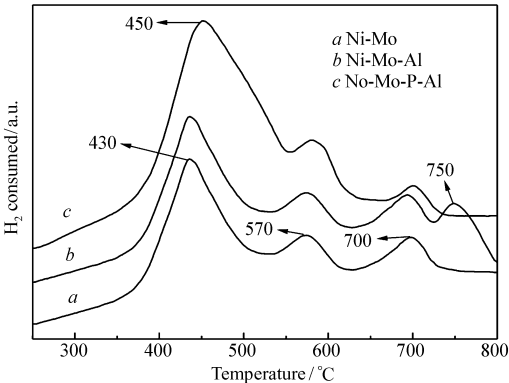


图 7 催化剂的 H₂-TPR 图

Fig. 7 Temperature-programmed reduction curves of the catalysts

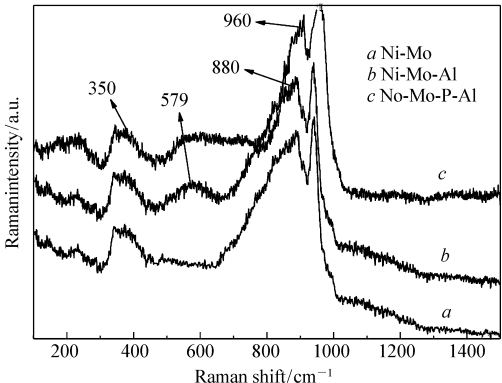


图 8 催化剂的拉曼分析谱图

Fig. 8 LRS spectra of catalysts

2.5 LRS 分析活性相性质

拉曼光谱用于分析金属与非金属元素之间的作用,且常用于指纹区域基团(波数小于1000 cm⁻¹) 振动峰的鉴定,弥补红外在该区域的缺陷^[31]。从图 8 中可以看出, Ni-Mo 催化剂的指纹区域中主要的 3 个峰分别在 300 ~ 410 cm⁻¹、700 ~ 900 cm⁻¹ 和 900 ~ 950 cm⁻¹ 之间。在 350 cm⁻¹ 左右的峰,是钼酸根的 ν_1 对称伸缩振动形成的 Mo 四面体结构(即 MoO₄²⁻) 中的 Mo-O 的振动峰^[32]。在 700 ~ 900 cm⁻¹ 范围内的峰较宽,集中在 880 cm⁻¹ 处的峰是四面体 Mo 中的 Mo-O-Mo 结构振动峰^[33]。加入 Al₂O₃ 后,579 cm⁻¹ 处出现振动峰,归属于 Mo-O-Al 中的 Al—O 键振动^[33]。Ni-Mo-P-Al 催化剂中,800 ~ 900 cm⁻¹ 范围的峰明显蓝移,且主要分布在 960 cm⁻¹ 处,该峰是钼酸根的 ν_2 弯曲振动形成的 Mo 的八面体结构(即 Mo₇O₂₄⁶⁻) 中 Mo=O 的伸缩振动^[28]。进一步表明加入磷后催化剂中四面体配位的钼酸盐向八面体配位结构转变。以上结果分析进一步佐证了上文中 H₂-TPR 的分析结果。在 700 和 800 cm⁻¹ 处没有形成峰,说明没有形成 Ni 和 MoO₃ 的化合物^[34]。在 579 cm⁻¹ 处的谱峰稍有展宽,说明活性金属与 Al₂O₃ 作用减弱,这样更有

利于八面体 Mo 物种的形成。

2.6 加氢脱硫活性稳定性评价

由图 9 可见,各种催化剂作用下的西太柴油脱硫率都是随着温度升高而升高;在反应温度为 250 ℃ 时,西太柴油脱硫率均在 60% 以下,催化剂表现出一定的加氢脱硫活性;当反应温度升高到 280 ℃ 时,脱硫率明显提高,尤其是 Ni-Mo-P-Al 催化剂上的西太柴油脱硫率达到了 99.8%, 剩余硫含量为 7.9 μg/g,说明磷的加入改善了催化剂的 HDS 活性。随着温度继续升高到 290 ℃ 时,西太柴油的脱硫率下降,这是因为硫化化合物受加氢平衡的限制,存在极限反应温度^[35]。

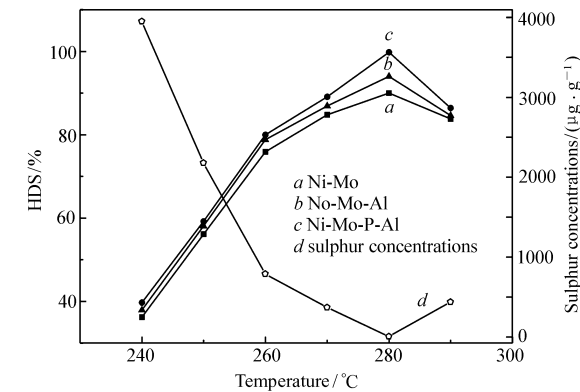


图 9 催化剂 HDS 活性

Fig. 9 Hydrodesulphurization evaluation results of catalysts

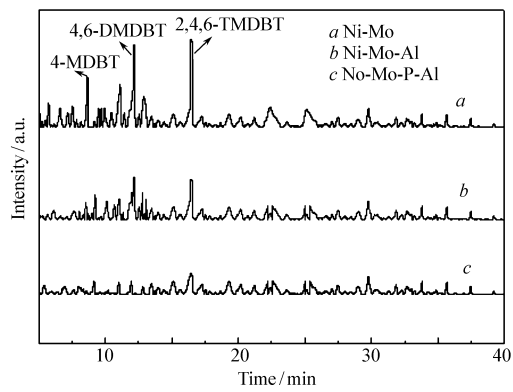


图 10 不同催化剂脱硫后油品的 GC-PFPD 谱图

Fig. 10 GC-PFPD charts of the hydrogenated diesel oil on catalysts

通常,在 HDS 过程中,柴油中不存在空间位阻效应的苯并噻吩类硫化物和少量非杂环类硫化物先被脱除,具有空间位阻的 4,6-二甲基二苯并噻吩(4,6-DMDBT)和 2,4,6-三甲基二苯并噻吩(2,4,6-TMDBT)是最难脱除的硫化物^[36]。图 10 为不同催化剂加氢柴油中硫化物分布的 GC-PFPD 图谱。从图 10 可以看出,Ni-Mo 催化剂脱硫后,柴油中的硫化物主要为 4-甲基二苯并噻吩(4-MDBT)、4,6-DMDBT、2,4,6-TMDBT 3 种典型的难脱除硫化物以及少量的多烷基取代 DBT 类硫化物;Ni-Mo-Al 催化剂进行脱硫后,4-MDBT 已基本脱除,4,6-DMDBT 和 2,4,6-TMDBT 的剩余量减少。加入磷后 Ni-Mo-P-Al 催化剂加氢脱硫反应后,剩余极少量的 4,6-DMDBT 和 2,4,6-TMDBT,从色谱峰的相对高度可看出,这两种硫化物的含量均很低。

对所制备的催化剂进行了 500 h 活性稳定性试验。由于加氢生成油的密度与加氢深度有着直接对应的关系,在整个评价过程中对生成油密度进行了连续检测,油品物性分析见表 4。从表 4 可以看出,非负载型催化剂经过 500 h 活性稳定性试验,其活性比较稳定,没有出现失活现象;长时间运转后,加氢产品仍能保持硫含量在 7.9 μg/g 左右。

表 4 原料及加氢生成油物性分析

Table 4 Analysis of the physical properties of raw materials and hydrogenated oils

Reaction time/h	Sulphur concentration/(μg·g ⁻¹)	Density/(g·mL ⁻¹)	Cetane number/(CN)
0	3 950	0.864 4	34
20	7.9	0.834 5	39
50	8.0	0.838 9	42
100	7.9	0.837 8	40
200	8.1	0.837 7	41
300	8.2	0.836 7	38
400	7.9	0.831 2	41
500	8.0	0.836 5	40

3 结 论

Al₂O₃ 加入 Ni-Mo 非负载型加氢脱硫催化剂之后,在提高催化剂比表面积和孔体积的同时增加了催

化剂的机械强度,增加了 L 酸酸量的同时生成了 B 酸酸位。高的比表面积孔体积和酸性使催化剂的加氢脱硫活性由 90% 提高到 94%。在 Ni-Mo-P-Al 催化剂中,磷的加入能够降低活性组分与 Al_2O_3 的相互作用,减少四面体配位难还原 Mo 物种的含量,增加八面体配位易还原 Mo 物种的含量,催化剂酸中心分布由强酸性变成弱酸性;同时磷的加入对柴油中的 4-MDBT、4,6-DMDBT、2,4,6-TMDBT 深度脱除,加氢脱硫活性由 94% 进一步提高到 99.8%,使催化裂化柴油的硫含量由 $3950\text{ }\mu\text{g/g}$ 降至 $7.9\text{ }\mu\text{g/g}$ 。催化剂具有良好的稳定性,可持续反应 500 h。

参 考 文 献

- [1] Plantenga F L, Cefortain R, Eusbouts S, *et al.* A Hydroprocessing Catalysts with Breakthrough Activity[J]. *Stud Surf Sci Catal*, 2003, **145**(8):407-410.
- [2] LI He, YIN Changlong, ZHAO Leiyan, *et al.* Progresses in Unsupported Hydrotreating Catalysts[J]. *Petrochem Technol*, 2013, **42**(7):811-817(in Chinese).
李贺,殷长龙,赵蕾艳,等. 非负载型加氢精制催化剂的研究进展[J]. 石油化工, 2013, **42**(7):811-817.
- [3] Bocarando J, Huirache-Acun R, Bensch W, *et al.* Unsupported Ni-Mo-W Sulphide HDS Catalysts with the Varying Nickel Vnconcentration[J]. *Appl Catal A:Gen*, 2009, **363**(2):45-51.
- [4] Yoosuk B, Kim J H, Song C S, *et al.* Highly Active MoS_2 , CoMoS_2 and NiMoS_2 Unsupported Catalysts Prepared by Hydrothermal Synthesis for Hydrodesulfurization of 4,6-Dimethyldibenzothiophene[J]. *Catal Today*, 2008, **130**(1):14-23.
- [5] Eijsbouts S, Mayo W, Fujita K. Unsupported Transition Metal Sulfide Catalysts: From Fundamentals to Industrial Application[J]. *Appl Catal, A:Gen*, 2007, **322**(6):58-66.
- [6] Mahdavi V, Peyrovi M, Islami M, *et al.* Synthesis of Higher Alcohols from Syngas over Cu- $\text{Co}_2\text{O}_3/\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ Catalyst[J]. *Appl Catal, A:Gen*, 2005, **281**(1):259-265.
- [7] LIU Huan, YIN Changlong, ZHAO Leiyan, *et al.* Hydrothermal Synthesis of Ni-Mo Unsupported Catalyst and Their Catalytic Performance[J]. *Pet Process Petrochem*, 2013, **44**(9):19-23(in Chinese).
刘欢,殷长龙,赵蕾艳,等. 水热法合成 Ni-Mo 非负载型催化剂及催化加氢性能[J]. 石油炼制与化工, 2013, **44**(9):19-23.
- [8] Slavik K. Metallic Sulphide Catalysts, Processes for Synthesising Said Catalysts and Use Thereof: USP 6 562752[P], 2003-5-13.
- [9] Sun M Y, Bürgi T, Cattaneo R, *et al.* TPS, XPS, QEXAFS, and XANES Investigation of the Sulfidation of $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -F Catalysts[J]. *J Catal*, 2001, **201**(2):258-269.
- [10] Heirem J M, Reyes J, Roquero P, *et al.* New Hydrotreating Ni-Mo Catalysts Supported on MCM-41 Modified with Phosphorus [J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2005, **83**(1/3):283-291.
- [11] YANG Jun, CHEN Manying, REN Jie. Effect of Mo, W Addition on Performance of $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalyst for Hydrodeoxygenation[J]. *Chem Eng Prog*, 2005, **24**(12):1386-1389(in Chinese).
杨俊,陈满英,任杰. Mo, W 对 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂加氢脱氧性能的影响[J]. 化工进展, 2005, **24**(12):1386-1389.
- [12] Bendeáz S, Cid R, Fierro J L G, *et al.* Thiophene Hydrodesulfurization on Sulfided Ni, W and NiW/USY Zeolite Catalysts: Effect of the Preparation Method[J]. *Appl Catal, A*, 2000, **197**(197):47-60.
- [13] Bataille F, Lemberon J L, Michauda P, *et al.* Alkyldibenzothiophenes Hydrodesulfurization-promoter Effect, Reactivity, and Reaction Mechanism[J]. *J Catal*, 2000, **191**(9):409-422.
- [14] HU Dawei, YANG Qinghe, SUN Shuling, *et al.* Effect of Phosphorus on the Performance and Active Component Structure of $\text{MoCoNi}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalyst[J]. *Pet Process Petrochem*, 2011, **42**(5):1-4(in Chinese).
胡大为,杨清河,孙淑玲,等. 磷对 Mo-W 催化剂性能及活性结构的影响[J]. 石油炼制与化工, 2011, **42**(5):1-4.
- [15] Sigurdson S, Sundammurthy V, Dalai A K, *et al.* Phosphorus Promoted Trimetallic $\text{NiMoW}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Sulfide Catalysts in Gas Oil Hydrotreating[J]. *Catal, A:Chem*, 2008, **291**(1/2):30-37.
- [16] LI He, YIN Changlong, BAI Zhenjiang, *et al.* Progresses in Phosphorous Hydrotreating Catalysts[J]. *Petrochem Technol*, 2013, **42**(12):1398-1404(in Chinese).
李贺,殷长龙,白振江,等. 含磷加氢精制催化剂的研究进展[J]. 石油化工, 2013, **42**(12):1398-1404.
- [17] SUN Yanyao, LI Fengyan, LI Qingjie, *et al.* Effect of Phosphorus Content on the Performance of $\text{MoP}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Catalyst [J]. *Pet Process Petrochem*, 2008, **39**(8):46-49(in Chinese).
孙艳药,李凤艳,李庆杰,等. 磷含量对负载型磷化钼催化剂性能的影响[J]. 石油炼制与化工, 2008, **39**(8):46-49.
- [18] Michaud P, Lemberon J L, Perot G. Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene and 4,6-Dimethyldibenzo-thiophene: Effect of an Acid Component on the Activity of a Sulfided NiMo on Alumina Catalyst[J]. *Appl Catal, A:Gen*, 1998, **169**(9):343-

353.

- [19] Rana M S, Ancheyta J, Rayo P, *et al.* Effect of Alumina Preparation on Hydrometallization and Hydrodesulfurization of Maya Crude[J]. *Catal Today*, 2004, **98**(98):151-160.
- [20] Pablo T M, Ramirez J, Cuevas R. Hydrodesulfurization of 4,6-DMDBT on NiMo and CoMo Catalysts Supported on $B_2O_3-Al_2O_3$ [J]. *Catal Today*, 2005, **107**(44):551-558.
- [21] YANG Xiyao. Technology of Temperature Programmed Analysis II[J]. *Petrochem Technol*, 2002, **31**(1):63-73 (in Chinese).
杨锡尧. 程序升温分析技术(下)[J]. 石油化工, 2002, **31**(1):63-73.
- [22] Ma X L, Sakanishi K, Mochida I. Hydrodesulfurization Reactivities of Various Sulfur Compounds in Diesel Fuel[J]. *Ind Eng Chem Res*, 1994, **33**(2):218-222.
- [23] LI Dadong. Hydrotreating Technology and Engineering[M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2004: 648-650 (in Chinese).
李大东. 加氢处理工艺与工程[M]. 北京: 中国石化出版社, 2004: 648-650.
- [24] Wang W Y, Yang Y Q, Bao J G, *et al.* Characterization and Catalytic Properties of Ni-Mo-B Amorphous Catalysts for Phenol Hydrodeoxygenation[J]. *Catal Commun*, 2009, **11**(2):100-105.
- [25] Qian E W, Abe S, Kagawa Y, *et al.* Hydrodenitrogenation of Porphyrin on Ni-Mo Based Catalysts[J]. *Chinese J Catal*, 2013, **34**(1):152-158.
- [26] Erdem B, Erdem S, Öksüzöğlü R M, *et al.* High-surface-area SBA-15- SO_3H with Enhanced Catalytic Activity by the Addition of Poly(ethylene glycol)[J]. *J Por Mater*, 2013, **20**(5):1041-1049.
- [27] Marazri J A, Rajagopal S, Miranda R. Bifunctional Mechanism of Pyridine Hydrodenitrogenation[J]. *J Catal*, 1995, **156**(2):255-264.
- [28] Vakros J, Lycourghiotis A, Voyiatzis G A, *et al.* CoMo/ $Al_2O_3-SiO_2$ Catalysts Prepared by Co-equilibrium Deposition Filtration; Characterization and Catalytic Behavior for the Hydrodesulphurization of Thiophene[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2010, **96**(3/4):496-507.
- [29] ZHOU Tongna, YIN Hailiang, LIU Yunqi. Effect of Phosphorus Content on the Active Phase Structure of Ni-Mo/ $\gamma-Al_2O_3$ Catalyst[J]. *J Fuel Chem Technol*, 2010, **38**(1):70-74 (in Chinese).
周同娜, 尹海亮, 柳云骥. 磷含量对 NiMo/ $\gamma-Al_2O_3$ 催化剂活性相结构的影响[J]. 燃料化学学报, 2010, **38**(1):70-74.
- [30] YANG Zhanlin, PENG Shaozhong, LIU Xueling, *et al.* Effects of Phosphorus Modification on Structure and Properties of Mo-Ni/ $\gamma-Al_2O_3$ Catalyst[J]. *Petrochem Technol*, 2007, **36**(8):784-788 (in Chinese).
杨占林, 彭绍忠, 刘雪玲, 等. P 改性对 Mo-Ni/ $\gamma-Al_2O_3$ 催化剂结构和性质的影响[J]. 石油化工, 2007, **36**(8):784-788.
- [31] CAO Guangwei, LUO Xihui, LIU Zhenhua, *et al.* Preparation and Characterization of Hydrotreating Catalysts I. Preparation of MoNiP/ Al_2O_3 and Effect of Promoters[J]. *Chinese J Catal*, 2001, **22**(2):143-147 (in Chinese).
曹光伟, 罗锡辉, 刘振华, 等. 加氢处理催化剂的制备与表征 I MoNiP/ Al_2O_3 催化剂的制备及助剂的作用[J]. 催化学报, 2001, **22**(2):143-147.
- [32] YUAN Hui, XU Guangtong, QI Herima, *et al.* Application of Laser Raman Spectroscopy in the Co-Mo/ Al_2O_3 Hydrogenation Catalyst[J]. *Spectrosc Spectr Anal*, 2013, **34**(2):435-438 (in Chinese).
袁蕙, 徐广通, 齐和日玛, 等. 激光拉曼光谱在加氢脱硫催化剂 Co-Mo/ Al_2O_3 中的应用研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2013, **34**(2):435-438.
- [33] Bergwerff J A, Jansen M, Leliveld B G, *et al.* Influence of the Preparation Method on the Hydrotreating Activity of MoS_2/Al_2O_3 Extrudates; A Raman Microspectroscopy Study on the Genesis of the Active Phase[J]. *J Catal*, 2006, **243**(2):292-302.
- [34] Van de Water L G A, Bergwerff J A, Leliveld B G, *et al.* Insights into the Preparation of Supported Catalysts: A Spatially Resolved Raman and UV-Vis Spectroscopic Study into the Drying Process of CoMo/ $\gamma-Al_2O_3$ Catalyst Bodies[J]. *J Phys Chem B*, 2005, **109**(30):14513-14522.
- [35] Al-Megren H A, González-Cortés S L, Xiao Tiancun, *et al.* A Comparative Study of the Catalytic Performance of Co-Mo and Co(Ni)-W Carbide Catalysts in the Hydrodenitrogenation (HDN) Reaction of Pyridine[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2007, **329**(10):36-45.
- [36] ZHAO Leiyan, YIN Changlong, LIU Huan, *et al.* Study on Hydrodesulfurization Process of Diesel on Unsupported Catalyst[J]. *Pet Process Petrochem*, 2014, **44**(10):39-43 (in Chinese).
赵蕾艳, 殷长龙, 刘欢, 等. 非负载型催化剂上柴油深度加氢脱硫工艺条件研究[J]. 石油炼制与化工, 2014, **44**(10):39-43.

Effect of Aluminium Oxide and Phosphorus Modification on Structure and Hydrodesulfurization Performance of Unsupported Catalysts

ZENG He, SHI Yan, LI Heming, WANG Chen, WANG Haiyan*

(*Chemical Industry and Environment Department of Petrochemical College,
Liaoning University of Petroleum Chemical Industry, Fushun, Liaoning 113001, China*)

Abstract Unsupported Ni-Mo hydrodesulfurization catalysts were prepared by a coprecipitation method and characterized by X-ray diffraction (XRD), nitrogen physisorption measurement (BET), infrared spectroscopy (Py-IR, FI-IR), H_2 -temperature programmed reduction (H_2 -TPR), temperature-programmed desorption of NH_3 (NH_3 -TPD), Laser Raman spectroscopy (LRS) and gas chromatography analysis (GC-PFPD) tests. The effects of Al_2O_3 and phosphorus addition on the structure of the catalysts were studied. The results indicate that the addition of Al_2O_3 greatly increases the pore diameter, specific surface area, the amount of the L acid sites and also promotes the formation of B acid sites. Addition of phosphorus leads to the formation of the Al-P-O structure instead of the $NiAl_2O_4$ structure, and weakens the interaction between active phase and Al_2O_3 . The amount of tetrahedral Mo species decreases while the amount of octahedral Mo species increases. The catalysts has a longer service life. The catalyst acidity is changed from strong to weak by adding phosphorus. The hydrodesulfurization rate is increased from 94% to 99.8%. At 280 °C, hydrogen pressure of 4 MPa, liquid hourly space velocity (LHSV) of $1.5\ h^{-1}$ and hydrogen-to-oil volume ratio of 500, 4-methyldibenzothiophene, 4,6-dimethyldibenzothiophene and 2,4,6-trimethyldibenzothiophene catalytic cracking are deeply removed in fluid catalytic cracking diesel oil; the sulphur concentration is decreased from 3950 $\mu g/g$ to 7.9 $\mu g/g$.

Keywords unsupported catalysts; Ni-Mo; hydrodesulfurization; aluminium oxide