

Ni 含量对负载型 NiO/ZnO-TiO₂ 吸附剂结构及吸附脱硫性能的影响

周广林^{1,2,*}, 陈 晟¹, 李 芹¹, 姜伟丽¹, 周红军^{1,2}, 龚学成¹

(1. 中国石油大学(北京) 新能源与材料学院, 北京 102249;

2. 生物燃气高值利用北京市重点实验室, 北京 102249)

摘要: 以 ZnO-TiO₂ 为载体, 采用等体积浸渍法制备了不同 Ni 含量的 NiO/ZnO-TiO₂ 汽油脱硫吸附剂。采用 X 射线衍射 (XRD)、压汞、H₂ 程序升温还原 (H₂-TPR) 和 H₂ 程序升温脱附 (H₂-TPD) 等手段对吸附剂进行了表征。同时, 采用 FCC 轻汽油为原料, 在固定床反应装置中对不同 Ni 含量的 NiO/ZnO-TiO₂ 吸附剂进行脱硫性能评价, 以考察 Ni 含量对该吸附剂脱硫性能的影响。结果表明, Ni 含量适量增加对于吸附剂比表面积、内部孔道分布和颗粒强度影响较小, 同时能够增加具有脱硫活性的 Ni⁰ 物种, 促进吸附剂脱硫活性。当吸附剂中 Ni 质量分数达到 5.48% 后, 吸附剂的内部孔道分布改变, 吸附剂的比表面积和颗粒强度明显降低, 对吸附剂脱硫活性极为不利。当 Ni 质量分数为 4.45% 时, 吸附剂具有最佳脱硫性能, 能够将 FCC 轻汽油中 3×10^{-4} 的总硫含量降低至 5×10^{-6} 以下, 并维持脱硫时间达 152 h, 穿透硫容达 11.24% (112.4 mg S/g 吸附剂), 且脱硫后 FCC 轻汽油烯烃含量变化较小。

关键词: FCC 轻汽油; 脱硫吸附; Ni/ZnO-TiO₂; Ni 含量

中图分类号: TE624

文献标识码: A

Impact of Ni content on the structure and adsorption desulfurization performance of Ni/ZnO-TiO₂ adsorbent

ZHOU Guang-lin^{1,2,*}, CHEN Sheng¹, LI Qin¹, JIANG Wei-li¹,
ZHOU Hong-jun^{1,2}, GONG Xue-cheng¹

(1. College of New Energy and Materials, China University of Petroleum, Beijing 102249, China;

2. Beijing Key Laboratory of Biogas High Value Utilization, Beijing 102249, China)

Abstract: Using ZnO-TiO₂ as a carrier support, Ni/ZnO-TiO₂ gasoline desulfurization adsorbents with different Ni contents were prepared by equal volume impregnation method and characterized by X-ray diffraction (XRD), Mercury intrusion porosimetry, H₂-temperature-programmed desorption (H₂-TPD) and H₂-temperature-programmed reduction (H₂-TPR). Meanwhile, the desulfurization performance of the Ni/ZnO-TiO₂ adsorbents were evaluated using FCC light gasoline in a fixed bed reactor. The results show that proper increase of Ni content has little effect on the specific surface area, internal pore distribution and particle strength of the adsorbent, and can increase the Ni⁰ species with desulfurization activity and promote the desulfurization activity of the adsorbent. When the content of Ni in the adsorbent is too much, the internal pore distribution of the adsorbent changes, and the specific surface area and particle strength of the adsorbent are greatly reduced, which is extremely detrimental to the desulfurization activity of the adsorbent. When the Ni content is 4.45%, having the best desulfurization performance, can reduce the total sulfur content of 3×10^{-4} in FCC light gasoline to below 5×10^{-6} , and maintain the desulfurization time up to 152 h, and the breakthrough sulfur capacity is 11.24% (112.4 mg S/g adsorbent). And the olefin content of FCC light gasoline after desulfurization changes little.

Key words: FCC light gasoline; desulfurization adsorbent; Ni/ZnO-TiO₂; Ni content

日益严重的环境问题早已引起世界各国的重视,随之颁布了愈来愈发严格的环保法规。尤其是关于燃料油总硫含量的限制,各国的硫含量限制标准均在 10^{-5} 以下^[1]。RADS 工艺能够有效深度脱除燃油中含硫化合物,Conoco Philips 石油公司所开发的 S-Zorb 工艺能够在低氢压高温下生产出低硫汽油或柴油^[2]。该工艺中所采用的 Ni/ZnO 吸附剂是

目前能够达到深度脱硫目的的优异吸附剂。据文献所述, Ni/ZnO 用于 RADS 脱硫过程遵循硫转移机理:含硫物质首先在 Ni/ZnO 表面 Ni 上分解形成 Ni₃S₂,然后在氢的存在下形成 H₂S,并且将活性物种 Ni 释放出来,最后 H₂S 中的 S 随着 ZnO 转化为 ZnS 而存储下来^[3-5]。由于 Ni/ZnO 吸附剂在 RADS 过程中表现出的优异性能,引起了对于 Ni/

ZnO 吸附剂性能改善的广泛研究。Ryzhikov 等^[6]研究了固定床中氢气预处理对噻吩在 Ni/ZnO 上反应吸附脱硫的影响,发现在气相中不存在 H_2S ,这表明 ZnO 硫化比噻吩分解更快,因此,脱硫过程的决速步骤是噻吩在 Ni 物种上的催化分解。可见 Ni 物种在吸附剂中起到至关重要的作用。Petzold 等^[7]研究了 ZnO 纳米线上负载活性物种 Ni 的脱硫性能,使得 Ni 在 ZnO 上高度分散,获得更小的 Ni 物种颗粒尺寸,提高了吸附剂脱硫性能。Zhang 等^[8]也研究了关于 ZnO 尺寸对于 Ni 物种分散及脱硫性能的影响。Hussain 等^[9]研究发现,掺杂 TiO_2 的 $TiO_2-Al_2O_3$ 载体能够提高活性组分 Ag 的分散度,从而提高脱硫活性。Rana 等^[10]发现,与 Mo/SiO₂ 催化剂相比,Mo/ TiO_2 -SiO₂ 的加氢脱硫活性更高。故含 TiO_2 的复合金属氧化物载体对于改善吸附剂的脱硫性能起到了相当的作用。

目前,世界各国对 Ni/ZnO 脱硫吸附剂的研究取得了一定的进展,但对于镍含量对 Ni/ZnO- TiO_2 吸附剂结构及脱硫性能影响的研究报道较少。

本研究组通过等体积浸渍法制备了 NiO/ZnO- TiO_2 吸附剂,并将其用于 FCC 轻汽油吸附脱硫反应中。采用 XRD、 H_2 -TPR、 H_2 -TPD、压汞等表征手段对 NiO/ZnO- TiO_2 吸附剂进行了表征,考察了 Ni 负载量对 NiO/ZnO- TiO_2 吸附剂结构及其脱除 FCC 轻汽油中噻吩性能的影响。

1 实验部分

1.1 吸附剂的制备

采用等体积浸渍法制备了 NiO/ZnO- TiO_2 吸附剂。首先将 ZnO- TiO_2 载体(比表面积 33.145 m^2/g)置于马弗炉中 400 $^{\circ}C$ 下焙烧 3 h 备用。分别配制不同浓度的硝酸镍水溶液,将条状的 ZnO- TiO_2 载体加入到上述硝酸镍溶液中,在搅拌条件下浸渍 14 h,然后放入烘箱中于 120 $^{\circ}C$ 下干燥 10 h,将干燥后的吸附剂置于马弗炉中于 500 $^{\circ}C$ 下焙烧 3 h,即得到 NiO/ZnO- TiO_2 吸附剂,标记为 NiO/ZnO- TiO_2 - x , (x 为 Ni 质量分数理论计算值, $x = 2.95$ 、4.45、5.48、6.49),保存在干燥器中备用。评价 NiO/ZnO- TiO_2 - x 吸附剂脱硫性能时,焙烧后在 400 $^{\circ}C$ 下氢气还原处理 4 h,降低至反应温度,进行吸附脱硫反应。

1.2 吸附剂的表征

采用 D8 Advance 型 X 射线衍射仪对吸附剂进行 XRD 表征,Cu 靶 $K\alpha$ 射线(波长 $\lambda =$

0.154051 nm),扫描步长 0.01 $^{\circ}$ (2θ),扫描 5 $^{\circ}$ -90 $^{\circ}$ 。压汞表征在 Autopore IV 9510 型全自动压汞仪上进行,汞压入压力为 0.1-60000.00 psia。 H_2 -TPR 和 H_2 -TPD 采用 AutoChem II 2920 自动分析仪进行测试。 H_2 -TPR 表征预处理:将样品放置于 500 $^{\circ}C$ 空气中处理 2 h,并在 Ar 气氛中冷却。程序升温还原需在 Ar/ H_2 (90/10 mol/mol, 50 mL/min)混合气流中进行,升温速率 10 $^{\circ}C/min$,升温至 700 $^{\circ}C$ 。 H_2 -TPD 表征预处理:将样品放置于氢气气氛中还原 2 h,降温至 50 $^{\circ}C$ 后吸附氢气 1 h,并用 Ar 吹扫 1 h。程序升温脱附实验升温速率为 10 $^{\circ}C/min$,升温至 550 $^{\circ}C$ 。

1.3 吸附剂的脱硫性能测试

吸附剂脱硫性能评价采用固定床反应器进行。固定床内置内径为 1.7 cm 的不锈钢反应管,吸附剂装填量为 15 mL。评价实验所用原料油为兰州石化公司 FCC 轻汽油,主要含硫物为噻吩。为了将实验周期缩短,向原料油中添加噻吩以提高硫含量,配置得到的原料油总硫含量为 3×10^{-4} 。实验条件为: LHSV = 5 h^{-1} ,反应温度 340 $^{\circ}C$,反应压力 0.6 MPa,氢油体积比为 25。在脱硫期间,每隔一定时间从反应管出口采样,通过 RPP-2000S 型紫外荧光定硫仪对样品油硫含量进行分析。当反应管出口油硫含量高于 5×10^{-6} 时,认为吸附剂穿透,停止实验。吸附剂穿透硫容 $Sc(w\%)$ 计算公式为:

$$Sc = \frac{Q \times \rho \times (C_{in} - C_{out}) \times t \times 10^{-6}}{m} \times 100\% \quad (1)$$

式中, Q 为汽油流量 (mL/h), ρ 为汽油密度 (g/mL), t 为穿透时间 (h), m 为吸附剂质量 (g), C_{in} 和 C_{out} 分别为反应管进出口汽油硫含量 ($\times 10^{-6}$)。

2 结果与讨论

2.1 XRD 表征

图 1 为不同镍含量 NiO/ZnO- TiO_2 - x 吸附剂的 XRD 谱图。由图 1 可知,所有吸附剂 XRD 谱图的衍射峰主要分为三类。第一类归属为 ZnO 的特征衍射峰(ICDD-PDF No. 65-3411),该类衍射峰分别位于 31.77 $^{\circ}$ 、34.42 $^{\circ}$ 、36.26 $^{\circ}$ 、47.54 $^{\circ}$ 、56.60 $^{\circ}$ 、62.85 $^{\circ}$ 、67.95 $^{\circ}$ 、69.09 $^{\circ}$ 、72.57 $^{\circ}$ 处;第二类衍射峰归属为 TiO_2 的特征衍射峰(ICDD-PDF No. 21-1272),衍射峰分别位于 25.28 $^{\circ}$ 、37.77 $^{\circ}$ 、53.88 $^{\circ}$ 、55.01 $^{\circ}$ 处;第三类衍射峰只有一个衍射峰位于 43.1 $^{\circ}$ 处,该衍射峰归属为 NiO 的特征衍射峰(ICDD-PDF

No. 65-2901)。随着 Ni 物种含量的增加,TiO₂ 相关衍射峰及 ZnO 相关衍射峰在峰强度和峰位置上基本无任何变化。但是,可以明显看出,随着 Ni 物种含量的增加,归属于 NiO 的衍射峰峰强度随之增加。这表明,Ni 物种含量的增加使得吸附剂中 NiO 颗粒晶粒随之长大,在吸附剂载体表面发生了一定的聚集,降低了 Ni 物种在吸附剂载体上的分散度。根据文献报道,Ti 物种的掺杂能够有效提高活性物种在吸附剂中的分散度^[11,12]。同时,在本实验室之前的研究结果表明,NiO/ZnO 吸附剂中添加 Ti 物种后,能够有效改善 Ni 物种在载体上的分散度。在 Ni 的质量分数为 6.49% 时,NiO 的衍射峰强度较 Ni 的质量分数为 5.48% 时的吸附剂强,表明吸附剂中 Ni 含量过高易于 Ni 物种聚集。

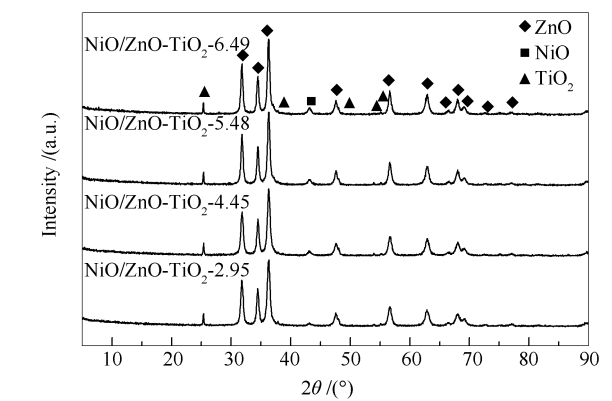


图 1 焙烧后 NiO/ZnO-TiO₂-x 吸附剂的 XRD 谱图
Figure 1 Powder-XRD patterns of the NiO/ZnO-TiO₂-x adsorbents

2.2 压汞表征

不同 Ni 含量的 NiO/ZnO-TiO₂-x 吸附剂的孔分布及织构参数分别见图 2 和表 1。

由表 1 可知,随着 Ni 物种含量的增加,NiO/ZnO-TiO₂-x 吸附剂的比表面积由 31.02 m²/g 分别降低至 28.84、23.78 和 23.40 m²/g,吸附剂比表面积总体上呈现出降低的趋势,当 Ni 物种质量分数增加至 5.48% 时,吸附剂比表面积下降较为显著。与此同时,吸附剂的孔容基本未发生明显变化。吸附剂平均孔径呈现出增大的趋势,随着 Ni 物种含量的增加, NiO/ZnO-TiO₂-x 吸附剂的平均孔径由 29.6 nm 依次增加至 33.1、38.1 和 38.4 nm。

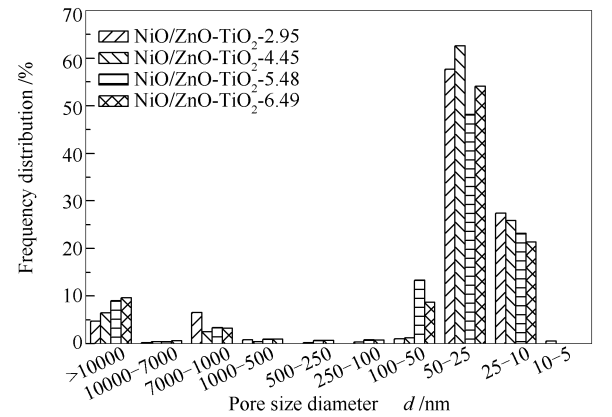


图 2 NiO/ZnO-TiO₂-x 吸附剂的孔径分布
Figure 2 Pore size distribution of the NiO/ZnO-TiO₂-x adsorbents

表 1 NiO/ZnO-TiO₂-x 吸附剂的织构参数
Table 1 Textural properties of the NiO/ZnO-TiO₂-x adsorbents

Adsorbent	A _{BET} / (m ² ·g ⁻¹)	Pore	Average
		volume v/ (mL·g ⁻¹)	pore diameter d/nm
NiO/ZnO-TiO ₂ -2.95	31.02	0.23	29.6
NiO/ZnO-TiO ₂ -4.45	28.84	0.24	33.1
NiO/ZnO-TiO ₂ -5.48	23.78	0.23	38.1
NiO/ZnO-TiO ₂ -6.49	23.40	0.23	38.4

表 2 NiO/ZnO-TiO₂-x 吸附剂的颗粒强度
Table 2 Particle strength of the NiO/ZnO-TiO₂-x adsorbents

Adsorbent	NiO/ZnO-TiO ₂ -2.95	NiO/ZnO-TiO ₂ -4.45	NiO/ZnO-TiO ₂ -5.48	NiO/ZnO-TiO ₂ -6.49
Particle strength/(N·cm ⁻¹)	80.5	65.7	27.0	13.4

表 2 为吸附剂颗粒强度测试结果。由表 2 可知,随着 Ni 物种含量的增加,吸附剂的颗粒强度随之降低,且当 Ni 物种质量分数增加至 5.48% 时,下降幅度最大,吸附剂更易碎,不利于工业化应用。由图 2 可知,NiO/ZnO-TiO₂-x 吸附剂的孔径分布主要分为三类,分别分布在 10-100、1000-7000 和 >10000 nm。随 Ni 物种含量的增加,分布在 >10000 nm 的孔分布频率增加。Ni 物种的质量分数

增加至 4.45% 时,吸附剂中 50-100 nm 的孔道基本未发生改变,25-50 nm 处的孔道增加,而分布在 10-25 nm 处的孔道减少。而当 Ni 物种的质量分数增加至 5.48% 时,吸附剂分布在 50-100 nm 处的孔道数量剧增,同时 10-50 nm 处的孔道减少。结合吸附剂颗粒强度测试结果,这表明,当 NiO/ZnO-TiO₂-x 吸附剂中 Ni 物种添加量达到 5.48% (质量分数) 时,吸附剂的内部孔道结构发生了极大的改变。而

当 Ni 物种含量继续增加至 6.49% (质量分数) 时, 50–100 和 10–25 nm 孔道数量减少, 25–50 nm 孔道数量增加, 吸附剂颗粒强度进一步下降, 这可能是由于 Ni 物种含量的继续增加, Ni 物种颗粒形成了新的孔道, 同时降低了吸附剂的强度。

2.3 H₂-TPR 表征

不同 Ni 含量的 NiO/ZnO-TiO₂-x 吸附剂的 H₂-TPR 表征谱图见图 3。

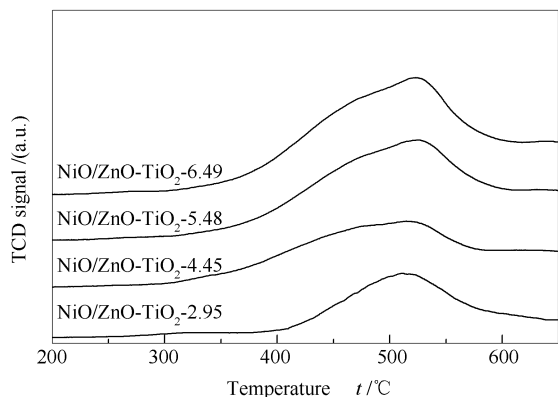


图 3 NiO/ZnO-TiO₂-x 吸附剂的 H₂-TPR 谱图

Figure 3 H₂-TPR profiles of the NiO/ZnO-TiO₂-x adsorbents

通过 H₂-TPR 表征以研究载体与 Ni 物种粒子的相互作用强度。一般, 当金属与载体之间相互作用较弱时, 其还原温度较低, 故较低的温度的氢消耗信号归属于与 ZnO-TiO₂ 载体相互作用相对较弱的 Ni²⁺ 物种, 而较高温度的氢消耗信号归属于与 ZnO-TiO₂ 载体相互作用相对较强的 Ni²⁺ 物种^[13,14]。还原温度越高, 表明吸附剂中 NiO 越难以还原, 一定温度下还原后得到的活性 Ni⁰ 物种越少, 对吸附剂的活性负面影响越大。据文献报道^[7,15], 当吸附剂中 NiO 颗粒的尺寸较大时, NiO 与载体的相互作用强度将降低。熊峻等^[16]认为, NiO 与 TiO₂ 载体间的相互作用强度和 NiO 晶粒大小是影响 NiO/TiO₂ 加氢催化剂还原性能的两个因素。由图 3 可知, NiO/ZnO-TiO₂-x 吸附剂的 H₂-TPR 谱图均在 510 °C 左右显示具有一个主要的氢气消耗信号峰。随着 Ni 物种含量的增加, 吸附剂的 H₂-TPR 谱图在更低的温度 470 °C 左右开始出现微弱的肩峰; 同时, 相对于 NiO/ZnO-TiO₂-2.95 吸附剂, Ni 物种含量高的其余吸附剂的初始还原温度向低温方向移动。XRD 表征结果表明吸附剂中 NiO 颗粒粒径增大。这表明, 当 Ni 物种含量较低时, 大部分 Ni 物种在载体上的分散较为均匀, 与 TiO₂ 发生一定强度的相互作用; Ni 含量的增加使得吸附剂中部分 NiO 与载体之

间的相互作用强度降低, 意味着部分 NiO 更容易被还原。吸附剂中部分 NiO 与载体相互作用强度的降低和易还原可能导致产生更多的相对游离的 NiO, 这将导致在临氢脱硫过程中烯烃加氢饱和率的增加^[17]。但也能够产生更多的 Ni⁰ 活性位, 这将是有利于吸附脱硫过程的。

2.4 H₂-TPD 表征

为了进一步研究 NiO/ZnO-TiO₂-x 吸附剂还原后其表面 Ni⁰ 物种的结构特点, 采用 H₂-TPD 对吸附剂进行了表征, 不同 Ni 含量的 NiO/ZnO-TiO₂-x 吸附剂还原后的 H₂-TPD 表征谱图见图 4。

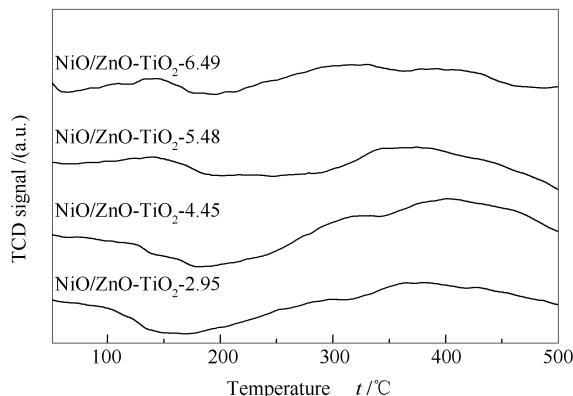


图 4 NiO/ZnO-TiO₂-x 吸附剂的 H₂-TPD 谱图

Figure 4 H₂-TPD profiles of the NiO/ZnO-TiO₂-x adsorbents

由图 4 可知, 所有吸附剂均具有两个主要的氢气脱附峰, 低温氢气脱附区域主要为 50–200 °C, 高温氢气脱附峰区域主要为 200 °C 以上。据文献报道^[18–20], 低温区域的氢气脱附峰归属为吸附剂载体表面活性物种 Ni⁰ 上所吸附氢气的脱附, 通常, 该脱附信号峰能够表明吸附剂表面活性物种 Ni⁰ 的数量。而高温区域的氢气脱附峰则归属为活性 Ni⁰ 物种内部及溢流氢的脱附, 与金属-载体相互作用及金属-载体界面相关。Ishikawa 等^[21]研究表明, 当金属的电子云密度越高时, 其对应的氢气脱附峰出现的温度越低。Wang 等^[22]在研究 Mo/TiO₂ 催化剂 HDS 机理时发现 TiO₂ 具有电子促进剂的作用。当还原温度高于 400 °C 时, 部分 TiO₂ 被还原成 TiO_x, TiO_x 与 NiO 之间发生强相互作用 (SMSI 作用, 载体上部分电子转移到金属上, 减少对氢气的化学吸附能力), TiO_x 会迁移覆盖还原后的 Ni 物种晶粒上, 减少对氢气吸附剂及解离的性能^[16]。由图 4 可知, 当 Ni 含量增加, 低温区域的氢气脱附峰向高温方向移动, 且脱附峰面积增大。结合 H₂-TPR 表征结果可知, 当 Ni 物种含量较低时, TiO_x 在 Ni 物种晶粒

上的覆盖量较高, Ni 物种与载体相互作用较强, 故 Ni 晶粒表面对氢气的吸附量较少。当 Ni 物种含量较高时, Ni 物种晶粒长大, TiO_x 的相对覆盖量减少, 且 Ni 物种从 TiO_x 所得到电子的平均量降低, Ni 物种晶粒表面吸附氢气能力增加, 故氢气脱附峰面积增大且向高温方向移动。高温区域的氢气吸附作用过强, 对脱硫反应的作用不大。

2.5 吸附剂脱硫性能评价

不同 Ni 含量的 NiO/ZnO-TiO₂-x 吸附剂用于 FCC 轻汽油吸附脱硫性能的影响见图 5 和图 6。

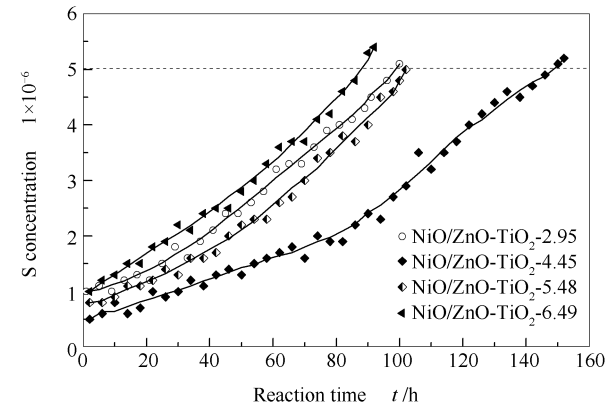


图 5 不同 Ni 含量的 NiO/ZnO-TiO₂-x 吸附剂的 FCC 轻汽油脱硫穿透曲线

Figure 5 Adsorptive desulfurization curves of FCC gasoline on Ni/ZnO-TiO₂-x adsorbents with different Ni content

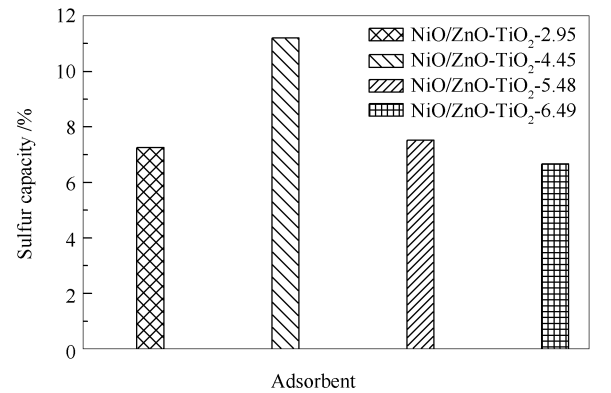


图 6 不同 Ni 含量 NiO/ZnO-TiO₂-x 吸附剂的 FCC 轻汽油脱硫穿透硫容

Figure 6 Breakthrough sulfur capacities of the adsorptive desulfurization of FCC gasoline on Ni/ZnO-TiO₂-x adsorbents with different Ni contents

由图 5 和图 6 可知, 当吸附剂中 Ni 质量分数由 2.95% 增加至 4.45% 时, 吸附剂穿透时间由 100 h 延长至 152 h, 穿透硫容由 7.25% (72.5 mg S/g 吸附剂) 提高至 11.24% (112.1 mg S/g 吸附剂); 当 Ni 质量分数继续增加至 5.45% 时, 吸附剂穿透时间

缩短至 92 h, 穿透硫容降低至 7.52% (75.2 mg S/g 吸附剂); 而当 Ni 质量分数达 6.49% 时, 吸附剂穿透时间继续降低至 81 h, 穿透硫容相应降低至 6.67% (66.7 mg S/g 吸附剂)。由 XRD 表征和压汞表征可知, 随着 Ni 含量的增加, 吸附剂中 NiO 颗粒尺寸增加, 同时吸附剂比表面积减少, 但 NiO/ZnO-TiO₂-4.45 吸附剂比表面积减少幅度较小, 继续增加 Ni 含量后, 吸附剂比表面积明显减少, 这将导致吸附剂脱硫活性降低。由 H₂-TPR 和 H₂-TPD 表征结果可知, 随着 Ni 含量的增加, 可产生更多的 Ni⁰ 活性位点, 这有利于 FCC 轻汽油吸附脱硫。由压汞表征中孔道分布结果 (见图 2) 可知, Ni 质量分数由 2.95% 增加至 4.45% 时, 吸附剂孔道结构基本无变化, 比表面积变化较小, 故对于吸附剂脱硫活性的负面影响较低; Ni 含量增加使得 Ni⁰ 活性位数量的增加, 这成为吸附剂脱硫活性提高的主要因素。而当 Ni 含量继续增加时, 虽然此时 Ni⁰ 活性位点有所增加, 但吸附剂孔道内部孔道结构改变, 吸附剂颗粒强度及比表面积明显降低, 这对于吸附剂脱硫活性的负面影响较大, 故吸附剂脱硫活性明显降低。此外, 随着 Ni 含量的增加, 由 H₂-TPR 表征结果可知, 相对游离 NiO 含量增加, 导致 FCC 轻汽油吸附脱硫过程中烯烃的饱和度有所增加, 采用各吸附剂脱硫后产品油的烯烃含量测试结果见表 3。

表 3 FCC 轻汽油脱硫前后烯烃含量			
Table 3 Olefins content of FCC gasoline before and after the desulfurization process			
Sample	Olefins w/%	Alkanes w/%	Density ρ/(g·cm ⁻³)
FCC gasoline	42.6	55.27	0.6879
Ni/ZnO-TiO ₂ -2.95	43.2	54.71	0.6768
Ni/ZnO-TiO ₂ -4.45	42.9	55.10	0.6796
Ni/ZnO-TiO ₂ -5.48	42.3	55.96	0.6767
Ni/ZnO-TiO ₂ -6.49	42.2	56.16	0.6842

3 结 论

研究以 ZnO-TiO₂ 为载体, 采用等体积法制备了不同镍含量的负载型 NiO/ZnO-TiO₂ 吸附剂。研究了镍含量对吸附剂吸附脱硫活性的影响。结果表明, Ni 含量适量增加时, 吸附剂孔道结构、颗粒强度和比表面积变化较小, 但 Ni⁰ 活性位增加, 使得吸附剂脱硫活性增加。但过高的 Ni 含量将导致吸附剂比表面积和比表面积明显降低, 同时吸附剂内部孔道结构发生改变, NiO 颗粒长大。Ni⁰ 活性位有所增加, 但依然使得吸附剂脱硫活性降低。当 Ni 含量为

4.45% 时,吸附剂的脱硫活性最佳,其穿透时间和穿透硫容分别为 152 h、11.24% (112.1 mg S/g 吸附剂),且脱硫后 FCC 轻汽油烯烃含量变化较小。

参考文献

- [1] 钱伯章. 清洁汽、柴油生产进程与技术进展(一)[J]. 润滑油与燃料, 2015, **25**(5): 1-5.
(QIAN Bo-zhang. Production process and technological progress of clean gas and diesel oil(I) [J]. Lubes Fuels, 2015, **25**(5): 1-5.)
- [2] KHARE, GYANESH P, BARTLESVILL E. Desulfurization process and novel bimetallic sorbent systems for same; US , 6274533 [P]. 2001-8-14.
- [3] HUANG L C, WANG G F, QIN Z F, DONG M, DU M X, GE H, LI X K, ZHAO Y D, ZHANG J, HU T D, WANG J G. *In situ* XAS study on the mechanism of reactive adsorption desulfurization of oil product over Ni/ZnO[J]. Appl Catal B: Environ, 2011, **106**(1): 26-38.
- [4] ZHAO L, CHEN Y, GAO J S, CHEN Y. Desulfurization mechanism of FCC gasoline: A review[J]. Front Chem Sci Eng, 2010, **4**(3): 314-321.
- [5] HUANG L X, WANG G F, QIN Z F, DU M X, DONG M, GE H, WU Z W, ZHAO Y D, MA C Y, HU T D, WANG J G. A sulfur K-edge XANES study on the transfer of sulfur species in the reactive adsorption desulfurization of diesel oil over Ni/ZnO[J]. Catal Commun, 2010, **11**(7): 592-596.
- [6] RYZHIKOV A, BEZVERKHYY I, BELLAT J P. Reactive adsorption of thiophene on Ni/ZnO: Role of hydrogen pretreatment and nature of the rate determining step[J]. Appl Catal B: Environ, 2008, **84**(3): 766-772.
- [7] PETZOLD F G, JASINSKI J, CLARK E L, KIM J H, ABSHER J, TOUFAR H, SUNKARA M K. Nickel supported on zinc oxide nanowires as advanced hydrodesulfurization catalysts[J]. Catal Today, 2012, **198**(1): 219-227.
- [8] ZHANG Y L, YANG Y X, HAN H X, YANG M, WANG L, ZHANG Y N, JANG Z X, LI C. Ultra-deep desulfurization via reactive adsorption on Ni/ZnO: The effect of ZnO particle size on the adsorption performance[J]. Appl Catal B: Environ, 2012, **119/120**: 13-19.
- [9] HUSSAIN A H M S, TATARCHUK B J. Adsorptive desulfurization of jet and diesel fuels using Ag/TiO_x-Al₂O₃ and Ag/TiO_x-SiO₂ adsorbents[J]. Fuel, 2013, **107**(9): 465-473.
- [10] RANA M S, MAITY S K, ANCHEYTA J, DHAR G M, RAO T S R P. TiO₂-SiO₂ supported hydrotreating catalysts: physico-chemical characterization and activities[J]. Appl Catal A: Gen, 2003, **253**(1): 165-176.
- [11] STRANICK M A, HOUALLA M, HERCULES D M. The influence of TiO₂ on the speciation and hydrogenation activity of Co/Al₂O₃ catalysts[J]. J Catal, 1990, **125**(1): 214-226.
- [12] 邓存, 段连运, 徐献平, 谢有畅. 复合载体 TiO₂/SiO₂ 的气相吸附法制备及 MoO₃ 在其表面上的分散状态[J]. 催化学报, 1993, **14**(4): 281-286.
(DENG Cun, DUAN Lian-yun, XU Xian-ping, XIE You-chang. Preparation of composite carrier TiO₂/SiO₂ by gas adsorption and dispersion of MoO₃ on its surface[J]. Chin J Catal, 1993, **14**(4): 281-286.)
- [13] ROH H S, JUN K W, DONG W S, CHANG J S, PARK S E, JOE Y I. Highly active and stable Ni/Ce-ZrO₂, catalyst for H₂, production from methane[J]. J Mol Catal A: Chem, 2002, **181**(1): 137-142.
- [14] ULLAH R, BAI P, WU P P, ETIM U J, ZHANG J Q, HAN D Z, SUBHAN F, ULLAH S, ROOD M J, YAN Z F. Superior performance of freeze-dried Ni/ZnO-Al₂O₃ adsorbent in the ultra-deep desulfurization of high sulfur model gasoline[J]. Fuel Process Technol, 2016, **156**: 505-514.
- [15] GOICOECHEA S, KRALEVA E, SOKOLOV S, SCHNEIDER M, POHI M M, KOCKMANN N, EHRICH H. Support effect on structure and performance of Co and Ni catalysts for steam reforming of acetic acid[J]. Appl Catal A: Gen, 2016, **514**: 182-191.
- [16] 熊峻, 陈吉祥, 张继炎. 镍负载量对邻氯硝基苯加氢制邻氯苯胺 Ni/TiO₂ 催化剂性能的影响[J]. 催化学报, 2006, **27**(7): 579-584.
(XIONG Jun, CHEN Ji-xiang, ZHANG Ji-yan. Influence of Ni loading on properties of Ni/TiO₂ catalyst for hydrogenation of o-chloronitrobenzene to o-chloroaniline[J]. Chin J Catal, 2006, **27**(7): 579-584.)
- [17] 唐明兴, 李学宽, 吕占军, 葛晖, 周立公. 苯中硫在 Ni/ZnO 催化剂上加氢吸附脱除的研究[J]. 燃料化学学报, 2009, **37**(6): 707-712.
(TANG Ming-xing, LI Xue-kuan, LÜ Zhan-jun, GE Hui, ZHOU Li-gong. Ultra-deep hydrodesulfurization of benzene over Ni/ZnO catalyst [J]. J Fuel Chem Technol, 2009, **37**(6): 707-712.)
- [18] FERNANDES D M, SCOFIELD C F, NETO A A, CARDOSO M J B, ZOTIN J L, ZOTIN F M Z. The hydrogen adsorption capacity of commercial Pd/Rh and Pt/Rh automotive catalysts and its relationship to their activity[J]. Chem Eng J, 2012, **189/190**: 62-67.
- [19] 杨霞, 田大勇, 孙守理, 孙琦. ZrO₂-Al₂O₃ 复合载体对镍基催化剂甲烷化性能的影响[J]. 化工进展, 2014, **33**(3): 673-678.
(YANG Xia, TIAN Da-yong, SUN Shou-li, SUN Qi. Influence of zirconia-alumina composite on catalytic performance of nickel-based catalysts for methanation[J]. Chem Ind Eng Prog, 2014, **33**(3): 673-678.)
- [20] VELU S, GANGWAL S K. Synthesis of alumina supported nickel nanoparticle catalysts and evaluation of nickel metal dispersions by temperature programmed desorption[J]. Solid State Ionics, 2006, **177**(7/8): 803-811.
- [21] ISHIKAWA H, KONDO J N, DOMEN K. Hydrogen adsorption on Ru/ZrO₂ studied by FT-IR[J]. J Phys Chem B, 1999, **103**(16): 3229-3234.
- [22] WANG D H, QIAN W H, ISHIHARA A, KABE T. Elucidation of sulfidation state and hydrodesulfurization mechanism on TiO₂ catalysts using ³⁵S radioisotope tracer methods[J]. J Catal, 2001, **203**(2): 322-328.