

文章编号: 0253-2409(2016)05-0579-08

NiMoP/ γ -Al₂O₃ 催化剂的煤焦油加氢性能研究

刘贞贞, 方梦祥, 马 帅, 骆仲泱*

(浙江大学 能源清洁利用国家重点实验室, 浙江 杭州 310027)

摘 要: 采用分步浸渍法制备了一系列 NiMoP/ γ -Al₂O₃ 催化剂,并用电感耦合等离子体光谱、N₂ 吸附脱附、透射电镜、H₂ 程序升温还原等技术对 NiMoP/ γ -Al₂O₃ 催化剂进行了表征。在固定床反应器中,进行了模型化合物的加氢实验,确定了催化活性组分 Ni 的最佳含量(4%,质量分数),将最佳 Ni 含量的催化剂用于实际的煤焦油加氢研究,并对比分析了酚油的切除对加氢效果的影响,结果表明,酚油的切除可以促进 S、N 原子的脱除以及芳烃的饱和。

关键词: 煤焦油; 加氢; 酚油

中图分类号: TE624.4

文献标识码: A

Hydrogenation of coal tar on NiMoP/ γ -Al₂O₃ catalyst

LIU Zhen-zhen, FANG Meng-xiang, MA Shuai, LUO Zhong-yang*

(State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: The NiMoP/ γ -Al₂O₃ catalyst was prepared through a multi-step impregnation method and characterized by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), N₂ adsorption-desorption, transmission electron microscope (TEM) and H₂ temperature programmed reduction (H₂-TPR). The catalyst with 4% Ni is determined to be the best one with optimum component proportion by the tests with model compounds in a fixed-bed reactor. The coal tar hydrogenation was conducted over the optimum catalyst. The results reveal that the removal of carbollic oil can promote the removal of S and N and the saturation of aromatics.

Key words: coal tar; hydrogenation; carbollic oil

随着经济的快速发展和环保意识的不断提高,各项环保政策日趋严格。车用汽油的 S 含量已由中国国Ⅳ标准的 5×10^{-5} 降至国Ⅴ标准的 10^{-5} ,这对煤焦油加氢制取燃料油也提出了更高的要求,因此,开发出与煤焦油更为匹配的催化剂十分必要。目前,煤焦油加氢制取燃料油的催化剂大多选用 Co-Mo、Ni-Mo、Ni-W 系列催化剂^[1-3]。研究表明^[4],这三种系列的催化剂加氢脱硫(HDS)活性顺序 Co-Mo>Ni-Mo>Ni-W,加氢脱氮(HDN)活性顺序为 Ni-W>Ni-Mo>Co-Mo,芳烃饱和(HDA)活性顺序为 Ni-W>Ni-Mo>Co-Mo,综合考虑这三种加氢性能,研究选取 NiMo 系列催化剂作为加氢催化剂。研究表明^[5-7],适量 P 的加入会降低 NiMo 活性组分与载体 γ -Al₂O₃ 的相互作用,将 Mo 原子由难还原的四面体配位转化为易还原的八面体配位,促进形成高活性的 II 型 Ni-Mo-S 活性相。此外,适量的 P

还可以增加 Mo 原子的分散度,增加加氢脱硫和加氢脱氮的活性位数量。因此,实验选取 NiMoP 作为煤焦油加氢催化剂的活性组分。

在研究煤焦油加氢制取燃料油时,大部分研究者使用了煤焦油馏分油作为加氢原料^[8,9]。煤焦油中含有大量的酚类化合物,酚类的存在一方面对油品的安定性有较大的影响^[10,11];另一方面,对加氢脱硫以及芳烃饱和也有抑制作用^[12,13]。因此,实验将煤焦油原料进行了脱酚处理(切割掉酚油部分)之后进行加氢研究并对比了脱酚前后的加氢效果。煤焦油馏分油中含有的化合物种类繁多,为了更为精确的控制每个反应,研究选取了煤焦油中具有代表性的物质作为模型化合物。在以往的煤焦油模型化合物加氢实验当中,选取的模型化合物种类较少^[14],不能很好地体现煤焦油的性质,因此,研究选取了煤焦油中含量最多且最具有代表性的七种物质

Received: 2015-11-26; Revised: 2016-02-15.

* Corresponding author. Tel: 0571-87952440, E-mail: zyluo@zju.edu.cn.

The project was supported by the National High Technology Research of China (863 program, 2013AA051203), International Cooperative Programme(2011DFR60190), Programme of Introducing Talents of Discipline to Universities (B08026) and Fundamental Research Funds for the Central Universities.

国家高技术研究发展计划(863 计划, 2013AA051203), 国际合作项目(2011DFR60190), “高等学校学科创新引智计划”(B08026)和中央高校基本科研业务费专项资金资助

作为模型化合物,来模拟煤焦油的性质。使用模型化合物探索最佳的催化剂组分,然后将其用于实际的煤焦油体系中进行加氢研究。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

采用等体积浸渍法制备催化剂,催化剂载体为 γ - Al_2O_3 ,由中海油天津化工研究设计院提供。原料为硝酸镍(国药集团化学试剂有限公司 AR $\geq 98\%$)、钼酸铵(国药集团化学试剂有限公司 AR $\geq 99\%$)、磷酸(国药集团化学试剂有限公司 AR $\geq 85\%$)、去离子水。

采用共浸渍法制备 NiMo 催化剂时,浸渍液的稳定性较差,长时间放置易出现沉淀,这不利于活性组分在载体上的分散,因此,需要采用分步浸渍的方法^[15]。其制备流程为,先将载体在 110 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干 2 h,然后配一定浓度的钼酸铵溶液,室温下浸渍 12 h,接着在 120 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干 12 h,而后在 500 $^{\circ}\text{C}$ 下焙烧 4 h 得到 Mo/ γ - Al_2O_3 。以 Mo/ γ - Al_2O_3 为载体,浸渍硝酸镍-磷酸混合溶液,室温下浸渍 12 h,接着于 120 $^{\circ}\text{C}$ 烘干 12 h,而后于 500 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧 4 h 得到 NiMoP/ γ - Al_2O_3 。催化剂的命名为 HT1-HT4,其活性组分以及具体含量见表 1。

1.2 催化剂的表征

采用 iCAP6300 等离子体发射光谱仪对催化剂中特定元素的含量进行测定。

采用 AUTOSOPRB-IQ-MP 比表面积及孔径分析仪对催化剂的比表面积和孔结构进行测定。

采用 Tecnai G2 F20 S-TWIN 透射电子显微镜观察催化剂的活性组分在载体上的分散状态。制样过程如下,将催化剂研磨筛分至 60–100 目,硫化处理之后,在乙醇中超声处理至悬浮状态,用毛细管取样滴在 200 目的铜网上,置于红外灯下直至乙醇挥发完毕。

采用 AutoChem II 2920 分析仪测定催化剂的 H_2 -TPR 曲线,表征催化剂的氧化还原性能。样品用量 0.1 g,10% H_2 -He 气体流量为 30 mL/min,升温速率为 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,氢气信号采用热导池检测。

1.3 催化剂的评价

催化剂性能评价在固定床加氢微反装置上进行。反应前催化剂先经过预硫化,硫化液为质量分数 5% CS_2 的环己烷溶液,进液流量为 0.5 mL/min,硫化温度为 360 $^{\circ}\text{C}$,硫化压力为 3 MPa,硫化时间为 4 h。硫化结束后进行催化加氢反应,反应条件均为

温度 360 $^{\circ}\text{C}$,压力 6 MPa,氢油体积比 1 500:1,体积空速 1 h^{-1} 。采用安捷伦气相色谱质谱联用仪对反应后产物进行定性分析,采用安捷伦气相色谱仪(7890A)对产物进行定量分析,色谱柱型号为 HP-5 非极性毛细色谱柱(30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm)。以反应物的转化率和选择性对催化剂的催化效果进行评价。采用 KY3000-SN 硫氮分析仪对产物中 S、N 物质进行含量的测定。

2 结果与讨论

2.1 ICP 分析

表 1 为不同 Ni 含量催化剂的活性金属以及助剂的含量。由表 1 可知,Ni 和 Mo 的实际结果相对于理论结果来说均偏低,这一方面,是由于在催化剂的制备或加热过程中形成了金属空位;另一方面,由于制备过程中金属粉末黏附在器皿上未能完全负载。此外,Mo 的前驱体(钼酸铵)具有很强的吸湿性,这阻碍了 Mo 元素充分浸渍在载体上^[16]。

表 1 NiMoP/ γ - Al_2O_3 催化剂的活性组分含量

Table 1 Content of active component in NiMoP/ γ - Al_2O_3 catalysts

Catalyst	Theoretical results w/%			Test results w/%		
	Ni	Mo	P	Ni	Mo	P
HT1	1	10	1.5	1.01	9.71	1.65
HT2	2	10	1.5	1.95	9.56	1.46
HT3	4	10	1.5	3.99	9.65	1.54
HT4	6	10	1.5	5.87	9.92	1.63

2.2 样品的比表面积

表 2 为不同 Ni 含量的 NiMoP/ γ - Al_2O_3 催化剂的孔结构参数。由表 2 可知,负载了活性金属组分后,催化剂的比表面积都出现了一定程度的下降,这一方面,是由于负载活性金属组分之后单位质量的载体含量降低;另一方面,是由于高温焙烧使得催化剂部分孔道塌陷导致比表面积的减少。在 Ni 质量分数为 1%–4% 时,随着 Ni 含量的增加,催化剂的比表面积逐渐增大,这与前人的研究结果吻合^[17],但是当 Ni 含量增大至 6% 时,催化剂的比表面积却出现了下降,这是因为在合适的 Ni 含量时,Ni 的加入可以促进活性金属组分在载体上的分散,但是当其含量过高时,Ni 进入催化剂的孔隙中堵塞了催化剂的孔道导致其比表面积减小。

2.3 TEM 分析

为了更加清晰地考察 Ni 含量对 MoS_2 结构的影响,对每种催化剂超过 200 个层状结构进行了统计。

表3和图1分别表示了Ni含量的NiMoP/ γ -Al₂O₃中MoS₂的平均片层长度和堆叠层数。由表3可知,HT1和HT4的平均片层长度较长,HT2和HT3的平均片层长度较短,在平均堆叠层数上HT2和HT3最大。由图1可知,HT1催化剂平均片层长度主要分布在2~5 nm,3 nm含量最多,平均堆叠层数集中在1层或2层,最多5层。HT2和HT3催化剂的平均堆叠层数集中分布在2层或3层,且有少部分大于5层。总的来说,HT2和HT3催化剂中MoS₂呈现短粗状,HT1和HT4催化剂中MoS₂呈现细长状。对比HT2和HT3催化剂,HT3催化剂平均堆叠层数为2层的含量大于HT2催化剂,这更有利于形成Ⅱ型NiMoS活性相,因此,推测HT3具有更好的催化活性。不同Ni含量的催化剂在硫化后其颗粒大小和堆叠层数有较大的差异,其原因可能是Ni的加入影响了催化剂的还原性能,从而导致了在相同硫化条件下硫化度的不同。

表2 不同Ni含量的NiMoP/ γ -Al₂O₃催化剂的物理特性
Table 2 Physical properties of NiMoP/ γ -Al₂O₃ catalyst with different Ni content

Catalyst	BET surface area $A/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore volume $v/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	Average pore diameter d/nm
γ -Al ₂ O ₃	283.30	0.49	19.15
HT1	145.07	0.24	3.83
HT2	146.31	0.25	3.84
HT3	147.48	0.27	3.82
HT4	143.54	0.21	3.84

表3 不同Ni含量的NiMoP/ γ -Al₂O₃催化剂中MoS₂平均片层长度与堆叠层数
Table 3 Average slab length and stacking degree of MoS₂ in NiMoP/ γ -Al₂O₃ catalyst with different Ni content

Catalyst	Average slab length d/nm	Average stacking degree
HT1	4.02	2.11
HT2	3.61	2.28
HT3	3.45	2.28
HT4	4.00	2.27

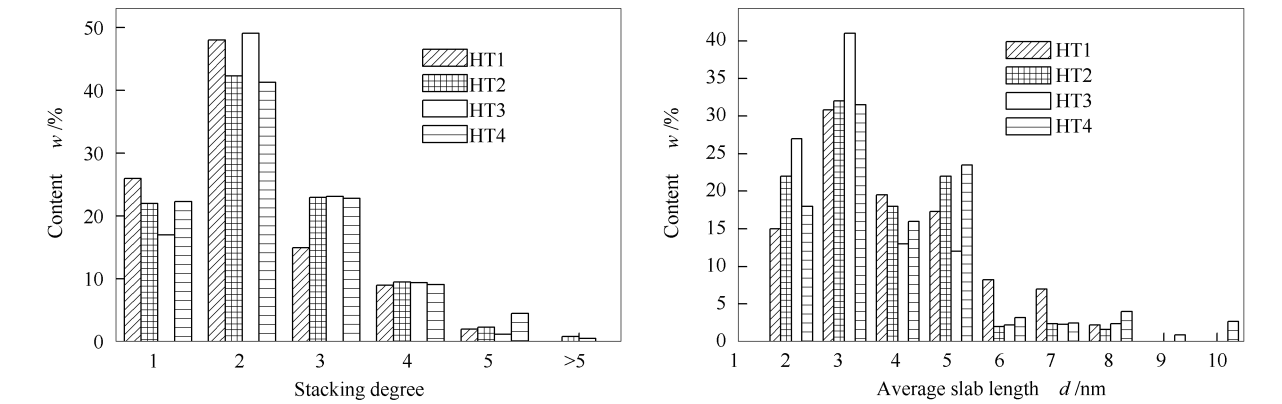


图1 不同Ni含量的NiMoP/ γ -Al₂O₃催化剂的MoS₂平均片层长度与堆叠层数分布
Figure 1 Distribution of average slab length and stacking degree of MoS₂ in NiMoP/ γ -Al₂O₃ catalyst with different Ni content

2.4 H₂-TPR 分析

图2为不同Ni含量的NiMoP/ γ -Al₂O₃的H₂-TPR谱图。由图2可知,在100~800℃,均在400℃左右有一个还原峰存在,这一还原峰被认为是Ni与Mo共同的还原峰。由图2还可知,当Ni含量为1%~4%时,随着Ni含量的增加,还原峰的温度降低,这是因为Ni含量的增加促使形成了更多的Ni-Mo-S活性相先驱体Ni-Mo-O,此时Ni含量的增加使得催化剂更容易还原,但当Ni含量高于4%时,增加Ni的含量还原峰的位置不变,说明进一步增加Ni的含量对还原性没有影响。

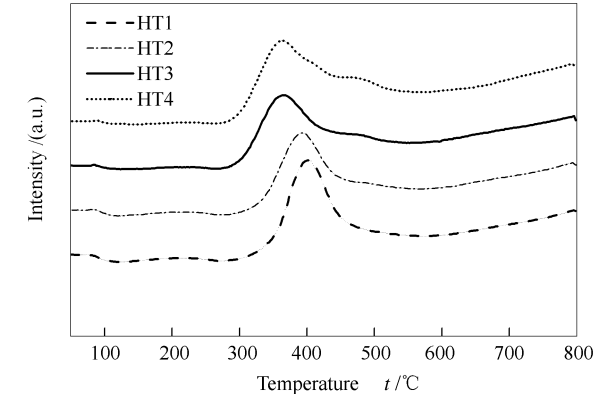


图2 不同Ni含量NiMoP/ γ -Al₂O₃催化剂的H₂-TPR谱图
Figure 2 H₂-TPR profiles of NiMoP/ γ -Al₂O₃ catalyst with different Ni contents

3 结果分析

研究首先用模型化合物进行了加氢实验研究。模型化合物的组成成分见表 4, 分别为: 含硫物质(二苯并噻吩)、含氮物质(喹啉)、单环芳烃(邻二甲苯)、双环芳烃(1-甲基萘)、三环芳烃(菲)、长链烃(正十六烷)、链烃(正己烷)。模型化合物的种类选取以及含量确定是根据煤焦油里的组成成分来确定。根据催化剂的加氢脱硫(HDS)、加氢脱氮(HDN)以及芳烃饱和(HDA)性能选取最佳 Ni 含量的催化剂用于之后的实际煤焦油加氢研究。

表 4 煤焦油馏分油模型化合物的组成
Table 4 Model compound of distillate oil

Model compound	Content w / %	Type
Dibenzothiophene	1	S-containing compound
Quinoline	5	N-containing compound
<i>o</i> -xylene	10	mononuclear aromatic
1-methylnaphthalene	25	diaromatics
Phenanthrene	10	triaromatics
Hexadecane	10	long chain hydrocarbon
Hexane	39	chain hydrocarbon

3.1 模型化合物 HDS 特性分析

图 3 为二苯并噻吩(DBT)的反应路径示意图。DBT 的加氢脱硫反应路径主要有两条: 一条是直接脱硫路径, 即 DBT 直接将硫原子脱除形成联苯(BP); 一条是加氢饱和路径^[18]。DBT 首先加氢使得其中一个芳环饱和, 然后断开 C-S 键形成苯基环己烷(CHB)。BP 和 CHB 为 DBT 加氢脱硫的主要产物, 通常用这两种物质的选择性来代表两条反应路径的选择性。

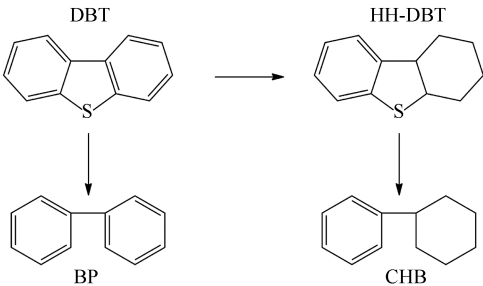


图 3 DBT 的 HDS 反应路径示意图
Figure 3 Reaction path of HDS of DBT

图 4 为 DBT 的转化率以及产物选择性随 Ni 含量的变化。通过 DBT 的转化率可以看出, 四种催化剂的脱硫效果均十分良好, 转化率均在 90% 以上。随着 Ni 含量的增加, DBT 的转化率有小幅度的提

高, 在 Ni 含量为 4% 达到最高 95%, 继续增加 Ni 的含量, DBT 的转化率维持不变, 这说明 Ni 含量为 4% 时脱硫效果最佳, 无需继续增加 Ni 的含量。通过 DBT 的产物选择性可以看出, 在 Ni 含量由 1% 增加至 2% 时, 对产物选择性影响最为显著。在 Ni 含量为 1% 时, DBT 的脱硫产物以 BP 为主, BP 含量约为 75%, 当 Ni 含量增加至 2% 时, BP 含量降至约 36%。此时 Ni 含量的增加使得本来以直接脱硫路径为主的 DBT 加氢脱硫反应转变为以加氢饱和路径为主。当 Ni 含量从 2% 继续提升时, 产物仍以 CHB 为主。这说明 Ni 的加入促进了 DBT 的加氢饱和反应, 有助于生成饱和度更高的 CHB, 这对于油品的稳定性是有利的。

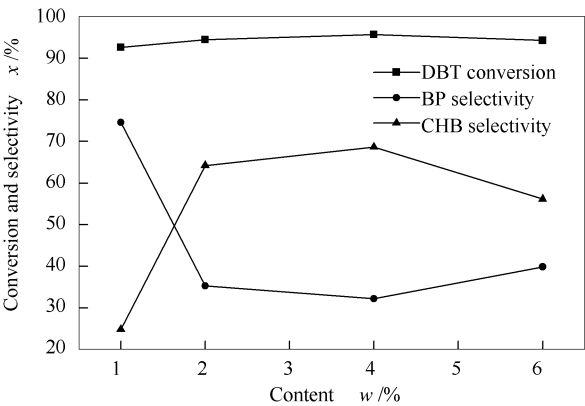


图 4 DBT 的转化率、产物选择性随 Ni 含量的变化
Figure 4 Conversion and selectivity of DBT at different Ni content

3.2 模型化合物 HDN 特性分析

图 5 为喹啉的反应路径图。喹啉的加氢脱氮反应路径相对 DBT 来说较为复杂。由于 C-N 之间的键能较大, 喹啉在 N 原子的脱除之前必须经过芳烃的加氢饱和。通过反应路径图可知, 喹啉的脱氮产物有以下几种: 1,2,3,4-四氢喹啉(THQ1)、5,6,7,8-四氢喹啉(THQ5)、十氢喹啉(DHQ)、邻丙基苯胺(OPA)、2-丙基环己苯胺(PCHA)、丙苯(PB)以及丙基环己烷(PCH)。喹啉的加氢脱氮路径有两条^[19]: 一条是部分饱和和脱氮路径, 即从 OPA 到 PB; 一条是完全饱和和脱氮路径, 即从 PCHA 到 PCH。通常用 PB 和 PCH 来代表这两条路径的选择性。

图 6 为喹啉的转化率以及产物选择性随 Ni 含量的变化。从喹啉的转化率可以看出, 四种催化剂的加氢脱氮活性均十分良好, 喹啉的转化率均为 100%。在产物选择性方面, Ni 的加入并未对其产生较大的影响, 喹啉的加氢脱氮产物一直以 PCH 为主。这是因为从 THQ1 到 OPA 到 PB 这条脱氮反

应路径存在自我抑制作用,而 THQ1 到 DHQ 到 PCH 不存在自我抑制作用,因此,喹啉的加氢脱氮产物以 PCH 为主^[20]。

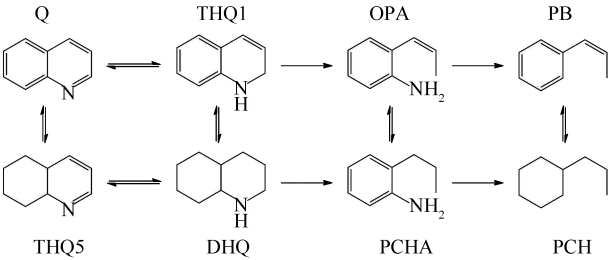


图 5 喹啉的 HDN 反应路径示意图
Figure 5 Reaction path of HDN of quinoline

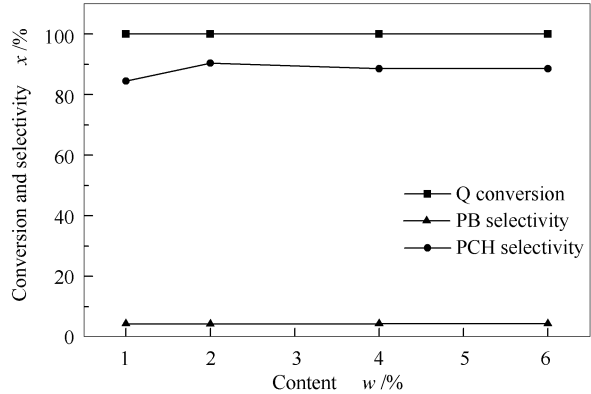


图 6 喹啉的转化率、产物选择性随 Ni 含量的变化
Figure 6 Conversion and selectivity of quinoline at different Ni contents

3.3 模型化合物 HDA 特性分析

煤焦油中芳烃的含量很高,可达 40% -60%,研究所选取的芳烃模型化合物有三种,单环芳烃(邻二甲苯)、双环芳烃(1-甲基萘)、三环芳烃(菲)。图 7-图 9 为这三种物质的反应路径图。邻二甲苯有两条反应路径,一条是直接加氢生成 1,2-二甲基环己烷;一条是先异构形成间二甲苯或对二甲苯,然后再加氢饱和和形成 1,3-二甲基环己烷或 1,4-二甲基环己烷^[21]。1-甲基萘(1-MN)的加氢路径为先加氢生成甲基四氢萘类,然后再进一步加氢形成甲基十氢萘类^[22]。菲(PHE)的加氢路径为先加氢形成二氢菲(DHP),然后进一步加氢形成四氢菲(THP)以及八氢菲(OHP),最后完全饱和形成全氢菲(PHP)^[23]。

图 10 为这三种芳烃的转化率随 Ni 含量的变化。由图 10 可知,1-甲基萘和菲的转化率一直处于较高的水平,均高于 90%,邻二甲苯的转化率一直处于较低的水平,均低于 20%。这是因为在所有的芳烃中,单环芳烃的饱和最困难,随着芳烃数量的增

加,第一个芳环的加氢会变容易^[24]。随着 Ni 含量的增加,1-甲基萘和菲的转化率均出现了先增加后稳定的变化趋势,在 Ni 含量为 4% 时达到最大值,继续增加 Ni 的含量对其转化率影响甚微。邻二甲苯的转化率在 Ni 含量为 6% 时最低(5%);在 Ni 含量为 4% 时转化率最高(15%)。

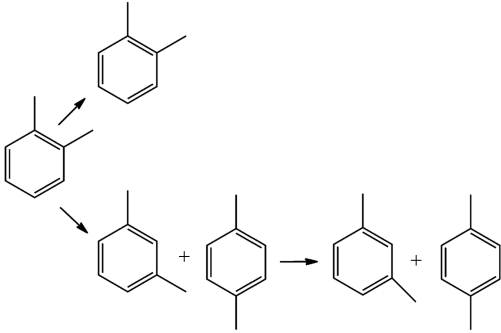


图 7 邻二甲苯的反应路径示意图
Figure 7 Reaction path of o-xylene

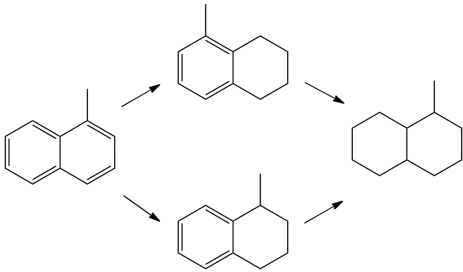


图 8 1-甲基萘的反应路径示意图
Figure 8 Reaction path of 1-MN

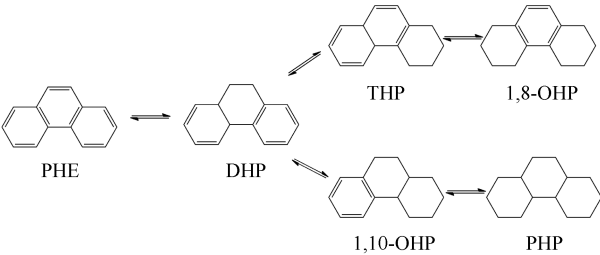


图 9 菲的反应路径示意图
Figure 9 Reaction path of phenanthrene

表 5 为 1-甲基萘的产物选择性随 Ni 含量的变化。在 Ni 含量为 1% 时,1-甲基萘的加氢产物主要以甲基四氢萘类为主,随着 Ni 含量由 1% 增加至 2%,甲基十氢萘类的含量逐渐增多,但当 Ni 含量由 4% 增加至 6% 时,甲基四氢萘的含量出现了小幅度的上升。这说明一定量的 Ni 的加入可以促进 1-甲

基萘的深度加氢饱和。

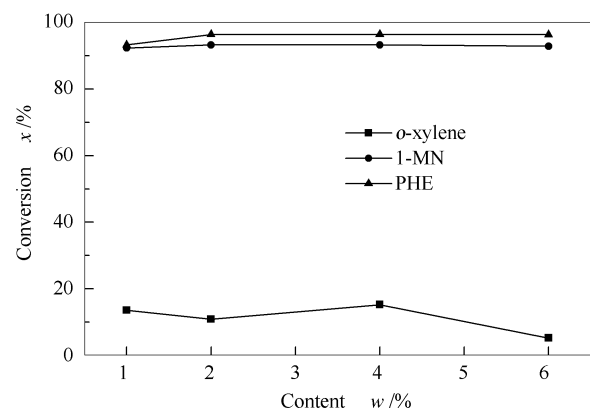


图 10 邻二甲苯、1-甲基萘、菲的转化率随 Ni 含量的变化
Figure 10 Conversion of *o*-xylene, 1-MN and phenanthrene at different Ni contents

表 5 1-甲基萘的加氢产物物质的量比
Table 5 Molar ratio of hydrogenated products of 1-methylnaphthalene

Catalyst	Methyl tetralin/methyl decalin
HT1	8.05
HT2	1.50
HT3	1.67
HT4	2.30

图 11 为菲的产物选择性随 Ni 含量的变化情况。

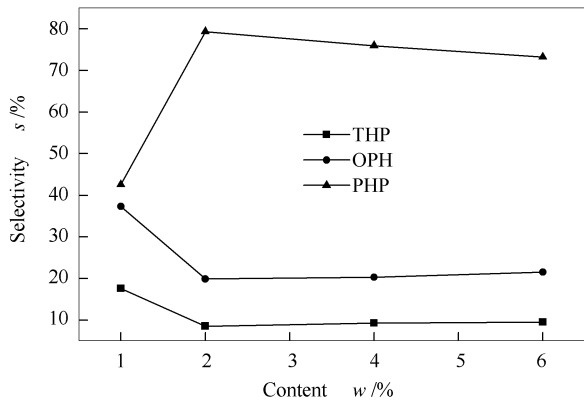


图 11 菲的加氢产物选择性随 Ni 含量的变化
Figure 11 Selectivity of phenanthrene at different Ni contents

由图 11 可知,菲的加氢产物全氢菲含量最高,八氢菲次之,四氢菲最少。在研究所考察的范围内并未检测到二氢菲的存在。当 Ni 含量由 1% 增加至 2% 时,全氢菲的选择性有了明显的上升,约为 38%,四氢菲和八氢菲的选择性分别下降了约 9% 和 15%。进一步提高 Ni 的含量,全氢菲的选择性呈现缓慢降低的趋势,四氢菲和八氢菲呈现缓慢的

升高趋势,Ni 含量的进一步增加并未显著提高芳烃的加氢效果。

综合对比四种催化剂的 HDS、HDN、HDA 效果,筛选出了最优催化剂为 HT3,这与前文中的 TEM 结果分析一致。HT3 的平均颗粒粒径最短且平均堆叠层数最多,对于 Ni-Mo-S 活性相结构,多层结构可以提供更多的活性点位,有利于芳烃的加氢饱和。

3.4 煤焦油馏分油加氢产物分析

根据前文结论,选择了加氢效果最好的 HT3 催化剂对煤焦油馏分油进行加氢精制,并对比了切除酚油部分(切割掉 170–210 ℃)对煤焦油加氢效果的影响。研究选用的煤焦油为山西河曲低阶煤热解所得,选取了沸点低于 300 ℃ 的馏分作为反应原料。表 6 为煤焦油原料以及加氢产物的 GC-MS 结果。按照不饱和度来划分产物类型,一共分为以下几种:链烷烃、链烯烃、环烷烃、双环饱和烃、环烯烃、烷基苯、氢化芳烃、其他双环芳烃、烷基萘、联苯、三环芳烃、含氧化合物(不包括酚类)、酚类。由表 6 可知,加氢前后物质的含量发生了很大的变化。在加氢反应之前,馏分油的主要成分为烷基萘,加氢之后的主要成分为氢化芳烃。这说明,加氢之后烷基萘类物质的其中一个芳环饱和生成了氢化芳烃类物质。烷基萘类物质的转化可分为两种,一种是一个芳环饱和形成氢化芳烃类物质,进而开环形成烷基苯类物质,进而饱和形成环烷烃类物质,最后开环形成烷烃类物质;另一种为直接加氢使得两个芳环饱和并形成双环饱和和烃类物质,进而开环形成环烷烃类物质,最后形成烷烃类物质。由于第一个芳环的饱和较第二个芳环饱和更为容易^[20],故产物中氢化芳烃类物质相比双环饱和和烃类物质含量更多。加氢反应之后,烯烃类物质含量降低为 0,烷烃类物质的含量提升了 8% 左右,烷烃类物质的含量提升一方面是由于烯烃类物质加氢饱和形成了烷烃,另一方面由于环烷烃类物质发生裂化反应生成了烷烃类物质。

由表 6 还可知,切除酚油后的加氢产物与馏分油的加氢产物有些许差异,主要表现如下:烷烃、环烷烃、双环饱和和烃三种饱和度很高的物质含量,切除酚油后的加氢产物均比馏分油的加氢产物高,分别高出 2.5%、1.2%、0.4%;烷基萘、联苯两种饱和度较低的物质含量,切除酚油后的加氢产物均比馏分油的加氢产物低,分别低 2.41%、2.03%。这在一定程度上说明切除酚油可以促进芳烃的饱和,使得产物向饱和度更高的方向转化。

表 7 为煤焦油原料以及加氢产物的 S、N 含量分析。由表 7 可知,在切除酚油之后 S、N 的脱出效果比不切除酚油的馏分油效果更好。切除酚油之后,加氢后的 S 含量由 2.2041×10^{-4} 降至 7.618×10^{-5} ,N 含量由 2.213×10^{-5} 降至 5.00×10^{-6} 。这说明切除酚油有利于 S、N 的脱除。在 GC-MS 的物质分

析中并未检测到加氢产物中含 S 物质的存在,通过硫氮仪检测出 S 含量仍有 7.618×10^{-5} ,这可能是无机硫存在于产物中所导致。通过计算可得切除酚油后的脱硫率可高达 99.4%,脱氮率可高达 99.8%,这说明本研究所选取的催化剂脱硫脱氮效果良好。

表 6 馏分油加氢前后物质类别分布
Table 6 Chemical compositions of distillate oil and hydrogenation products

Type	Distillate oil (phenol oil excision)	Distillate oil	Hydrogenation products (phenol oil excision)	Hydrogenation product
Alkene	1.02	0.87	0.00	0.00
Alkane	4.79	4.09	13.98	11.46
Cycloalkane	0.00	0.00	10.66	9.40
Bicyclic alkane	3.91	3.33	2.76	2.30
Cycloolefine	0.00	0.00	0.11	0.23
Alkylbenzene	3.91	3.33	13.00	13.25
Hydrogenated aromatic	8.33	7.11	43.54	43.52
Other di-aromatics	9.65	8.23	1.38	1.96
Alkyl naphthalene	45.09	38.49	4.57	6.98
Biphenyl	6.05	5.17	2.89	4.92
Triaromatic	1.85	1.58	1.56	1.50
Oxygen containing compound	8.48	7.24	5.57	4.48
Phenol	6.97	20.59	0.00	0.00

表 7 馏分油以及加氢产物的 S、N 含量
Table 7 Content of S and N in distillate oil and hydrogenation products

	Distillate oil (phenol oil excision)	Distillate oil	Hydrogenation products (phenol oil excision)	Hydrogenation product
S / 10^{-6}	12 150.00	12 000.00	76.18	220.41
N / 10^{-6}	4 300.00	4 900.00	5.00	21.13

4 结 论

采用分步浸渍法制备的 NiMoP/ γ -Al₂O₃ 催化剂具有良好的杂原子脱除效果。在模型化合物的加氢研究中,脱氮率可达 100%;当 Ni 含量为 4%,Mo 含量为 10%,P 含量为 1.5% 时,脱硫效果最佳,脱 S 率可达 95%。在一定范围内,增加 Ni 的含量可提高催化剂的加氢脱硫性能以及芳烃饱和性能,但超出范围后进一步增加 Ni 的含量对催化剂的加氢脱

硫性能以及芳烃饱和性能影响很小。根据模型化合物的研究结果,综合考虑加氢脱硫加氢脱氮以及芳烃饱和性能,确定了催化剂中活性组分 Ni 的最佳含量(4%)。将筛选出的最佳 Ni 含量的催化剂用于实际的煤焦油加氢研究,并对比分析了酚油的切除对加氢效果的影响,结果表明,酚油的切除可以促进 S、N 原子的脱除以及芳烃的饱和。

参考文献

[1] BALSTER L M, CORPORAN E, DEWITT M J. Development of an advanced, thermally stable, coal-based jet fuel[J]. Fuel Process Technol, 2008, 89(4): 364-378.

[2] 燕京, 吕才山, 刘爱华, 达建文. 高温煤焦油加氢制取汽油和柴油[J]. 石油化工, 2006, 35(1): 33-36.
(YAN Jing, LÜ Cai-shan, LIU Ai-hua, DA Jian-wen. Production of gasoline and diesel oil by hydrogenation of high temperature coal tar[J]. Petrochem Technol, 2006, 35(1): 33-36.)

[3] 潘海涛, 高歌, 雷振, 陆江银. Co-Mo/ γ -Al₂O₃ 催化剂上煤焦油加氢裂化工艺[J]. 石油化工, 2014, 43(5): 517-522.
(PAN Hai-tao, GAO Ge, LEI Zhen, LU Jiang-yin. Hydrocracking process of coal tar over Co-Mo/ γ -Al₂O₃ catalysts[J]. Petrochem Technol, 2014, 43(5): 517-522.)

- [4] 李大东. 加氢处理工艺与流程[M]. 北京: 中国石化出版社. 2004.
(LI Da-dong. Hydrotreating Technology and Engineering[M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2004.)
- [5] 周同娜, 尹海亮, 韩妹娜, 柴永明, 柳云骐, 刘晨光. 不同磷含量对 NiMoP/Al₂O₃ 加氢处理催化剂的影响[J]. 燃料化学学报, 2009, **37**(3): 330–334.
(ZHOU Tong-na, YIN Hai-liang, HAN Mei-na, CHAI Yong-ming, LIU Yun-qi, LIU Chen-guang. Influences of different phosphorus contents on NiMoP/Al₂O₃ hydrotreating catalysts[J]. J Fuel Chem Technol, 2009, **37**(3): 330–334.)
- [6] 石垒, 张增辉, 邱泽刚, 郭芳, 张伟, 赵亮富. P 改性对 Mo-Ni/Al₂O₃ 煤焦油加氢脱氮性能的影响[J]. 燃料化学学报, 2015, **43**(1): 74–80.
(SHI Lei, ZHANG Zeng-hui, QIU Ze-gang, GUO Fang, ZHANG Wei, ZHAO Liang-fu. Effect of phosphorus modification on the catalytic properties of Mo-Ni/Al₂O₃ in the hydrodenitrogenation of coal tar[J]. J Fuel Chem Technol, 2015, **43**(1): 74–80.)
- [7] FERDOUS D, DALAI A K, ADJAYE J. A series of NiMo/Al₂O₃ catalysts containing boron and phosphorus; Part I. Synthesis and characterization[J]. Appl Catal A: Gen, 2004, **260**(2): 137–151.
- [8] 王永刚, 张海永, 张培忠, 许德平, 赵宽, 王芳杰. NiW/ γ -Al₂O₃ 催化剂的低温煤焦油加氢性能研究[J]. 燃料化学学报, 2012, **40**(12): 1492–1497.
(WANG Yong-gang, ZHANG Hai-yong, ZHANG Pei-zhong, XU De-ping, ZHAO Kuan, WANG Fang-jie. Hydroprocessing of low temperature coal tar on NiW/ γ -Al₂O₃ catalyst[J]. J Fuel Chem Technol, 2012, **40**(12): 1492–1497.)
- [9] 范建锋, 张忠清, 姚春雷, 全辉. 中温煤焦油加氢生产清洁燃料油试验研究[J]. 煤炭学报, 2013, **38**(10): 1868–1872.
(FAN Jian-feng, ZHANG Zhong-qing, YAO Chun-lei, QUAN Hui. Study on hydrogenation of medium temperature coal tar to clean fuel[J]. J Chin Coal Soc, 2013, **38**(10): 1868–1872.)
- [10] 战风涛, 吕志凤, 王洛秋, 苏贻勋, 阙国和. 催化柴油中的酚类化合物及其对柴油安定性的影响[J]. 燃料化学学报, 2000, **28**(1): 59–62.
(ZHAN Feng-tao, LÜ Zhi-feng, WANG Luo-qiu, SU Yi-xun, QUE Guo-he. Identification of phenolic compounds in LCO and their effects on stability of diesels[J]. J Fuel Chem Technol, 2000, **28**(1): 59–62.)
- [11] 吴世遄, 梁朝林, 黄克明, 胡智华, 谢涛. 催化裂化汽油组成对其储存安定性的影响[J]. 石油学报, 2008, **4**: 478–483.
(WU Shi-kui, LIANG Cao-lin, HUANG Ke-ming, HU Zhi-hua, XIE Tao. Effects of components of FCC gasoline on its storage stability[J]. Acta Pet Sin, 2008, **4**: 478–483.)
- [12] PHILIPPE M, RICHARD F, HUDEBINE D, BRUNET S. Inhibiting effect of oxygenated model compounds on the HDS of dibenzothiophenes over CoMoP/Al₂O₃ catalyst[J]. Appl Catal A: Gen, 2010, **383**(1): 14–23.
- [13] 夏良燕, 夏芝香, 方梦祥, 唐巍, 王勤辉, 骆仲决. 煤焦油中芳烃(萘)的加氢饱和和试验[J]. 浙江大学学报(工学版), 2015, **49**(3): 578–584.
(XIA Liang-yan, XIA Zhi-xiang, FANG Meng-xiang, TANG Wei, WANG Qin-hui, LUO Zhong-yang. Hydrogenation saturation of aromatic compounds (naphthalene) in coal tar[J]. J Zhejiang Univ (Eng Sci), 2015, **49**(3): 578–584.)
- [14] WANDAS R, SURYGALA J, OLLIWKA E. Conversion of cresols and naphthalene in the hydroprocessing of three-component model mixtures simulating fast pyrolysis tars[J]. Fuel, 1996, **75**(6): 687–694.
- [15] SALERNO P, MENDIOROZ S, AGUDO A L. Al-pillared montmorillonite-based NiMo catalysts for HDS and HDN of gas oil: Influence of the method and order of Mo and Ni impregnation[J]. Appl Catal A: Gen, 2004, **259**(1): 17–28.
- [16] FERDOUS D, DALAI A K, ADJAYE J. A series of NiMo/Al₂O₃ catalysts containing boron and phosphorus; Part I. Synthesis and characterization[J]. Appl Catal A: Gen, 2004, **260**(2): 137–151.
- [17] FERDOUS D, DALAI A K, ADJAYE J. A series of NiMo/Al₂O₃ catalysts containing boron and phosphorus; Part II. Hydrodenitrogenation and hydrodesulfurization using heavy gas oil derived from Athabasca bitumen[J]. Appl Catal A: Gen, 2004, **260**(2): 153–162.
- [18] KNUDSEN K G, COOPER B H, TOPSØE H. Catalyst and process technologies for ultra low sulfur diesel[J]. Appl Catal A: Gen, 1999, **189**(2): 205–215.
- [19] JIAN M, PRINS R. Mechanism of the hydrodenitrogenation of quinoline over NiMo(P)/Al₂O₃ catalysts[J]. Ind Eng Chem Res, 1998, **179**(1): 18–27.
- [20] LU M, WANG A, LI X, DUAN X P, TENG Y, WANG Y, SONG C S, HU Y K. Hydrodenitrogenation of quinoline catalyzed by MCM-41-supported nickel phosphides[J]. Energy Fuels, 2007, **21**(2): 554–560.
- [21] ZUO D, LI D, NIE H, SHI Y, LACROIX M, VRINAT M. Acid-base properties of NiW/Al₂O₃ sulfided catalysts: Relationship with hydrogenation, isomerization and hydrodesulfurization reactions[J]. J Mol Catal A: Chem, 2004, **211**(1/2): 179–189.
- [22] MIKI Y, SUGIMOTO Y. Hydrocracking of polycyclic aromatic compounds. 1. Methylnaphthalenes[J]. Fuel Process Technol, 1995, **43**(2): 137–146.
- [23] 李会峰, 刘锋, 刘泽龙, 李明丰, 聂红. 菲在不同加氢催化剂上的转化[J]. 石油学报, 2011, **27**(1): 20–25.
(LI Hui-feng, LIU Feng, LIU Ze-long, LI Ming-feng, NIE Hong. Hydrogenation of phenanthrene over different catalysts[J]. Acta Pet Sin, 2011, **27**(1): 20–25.)
- [24] COOPER B H, DONNIS B. Aromatic saturation of distillates: An overview[J]. Appl Catal A: Gen, 1996, **137**(2): 203–223.