

载体及改性方法对硫化型催化剂加氢性能的影响

徐黎明, 高玉兰, 彭绍忠, 王继峰

(中国石油化工股份有限公司 抚顺石油化工研究院, 辽宁 抚顺 113001)

摘要:通过在硅铝氧化物载体上添加第三组分 Zr、B、P 对载体进行改性, 考察第三组分的种类及加入方式对载体性质的影响, 结果表明, 第三组分 ZrO_2 的添加方式以络合添加最优, 添加氧化锆的载体制备的催化剂活性金属分散最好, 金属和载体间的作用力最适宜, 用此载体制备的硫化型催化剂的加氢活性也最高。

关键词:硫化型; 载体; 相互作用力; 加氢

中图分类号: O643.32

文献标识码: A

石油馏分的加氢催化剂一般由第ⅥB族和第Ⅷ族金属和载体及助剂组成, 为了便于催化剂的储存、运输和装填, 常规的加氢催化剂成品中金属组分以氧化态形式存在, 而实际使用时真正起活性作用的物质为金属硫化物, 因此加氢催化剂在使用前需将氧化态金属组分转化为硫化态^[1]。目前工业上广泛应用的预硫化方式有两种: 器内预硫化和器外预硫化^[2-5]。这两种方式催化剂需要经过氧化态再预硫化, 这就造成制备工艺复杂, 经济性较差的问题。而且由于金属氧化物与载体的作用力过强, 催化剂中金属组分的硫化不完全, 造成金属利用率低等问题^[6]。

硫化型加氢催化剂中活性金属直接以硫化态形式存在, 不用经过氧化态这一中间过程。这不仅简化了催化剂生产步骤, 降低了生产成本; 而且还由于金属硫化度的提高, 最终提高催化剂的催化活性^[7]。现有载体是适应制备氧化态催化剂而开发的, 为了降低载体与活性金属之间的相互作用力, 常常加入不同助剂对其进行改性^[8-10]。而硫化型催化剂活性组分直接以硫化态形式存在, 活性组分和载体的作用力方式与氧化态催化剂不同, 在使用过程中需要避免造成金属的聚集和流失, 因此需适当调节金属硫化物与载体间的相互作用力。硫化型催化剂采用常规的浸渍法将金属硫化物前驱体负载到载体上, 而金属硫化物前驱体分子比较大且在水溶液中的溶解度有限, 因此需要载体具有较大的孔容

和孔径。为更好地发挥硫化型催化剂的优势, 必须制备与之匹配的载体。通过对不同载体制备的硫化型催化剂进行考察, 着重阐述载体性质对硫化型催化剂性能的影响。

1 实验部分

1.1 载体的制备

量取一定量的白色氧化铝粉末, 加入到浓氢氧化钠溶液中, 加热至 90 °C 搅拌 1 h, 得偏铝酸钠溶液待用, 偏铝酸钠溶液与硫酸铝溶液并流滴定, 调节温度和 pH 值, 加入水玻璃, 继续老化 1 h 后洗涤、抽滤。将滤饼在 110 °C 干燥 5 h 后, 在挤条机上挤条成型, 最后于马弗炉中 500 °C 焙烧 3 h, 即得氧化铝载体。为调节载体与金属之间的相互作用力, 添加第三组分 Zr、B、P 等对载体进行改性, 第三组分的添加方式如下:

1. 方式 1: 直接将第三组分加入到硫酸铝溶液中, 在成胶反应时与氧化铝形成复合氧化物。

2. 方式 2: 将第三组分在老化 0.5 h 后加入, 同时滴定 5% 氨水保持体系 pH 值不变。

3. 方式 3: 将第三组分在洗涤后加入, 直接抽滤后干燥制得复合氧化物粉体。

4. 方式 4: 将第三组分的金属盐配成配合溶液, 与老化后的氧化铝悬浮液充分混合, 之后加入双氧水解络, 洗涤、抽滤, 形成复合氧化物^[11]。

1.2 催化剂的制备

以常规的金属无机盐钼酸铵及硫化铵为原料,

碱性条件下煮沸合成金属硫化物前驱体 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4^{[12]}$ ，与硝酸镍配成所需浓度的浸渍液浸渍载体，并将浸后载体在 120 ℃ 下处理 3 h，即得硫化型催化剂。

1.3 分析与表征

载体的孔结构在美国产的 Micromeritics ASAP2400 型自动吸附仪上测定； NH_3 -TPD 由 Micromeritics Autochem 2910 仪测定。采用日本 JEM-2100 透射电子显微镜观察硫化态样品表面形貌，点分辨率 0.23 nm，线分辨率 0.14 nm，能谱为美国 EDAX 公司的 EDS 能谱。X 射线光电子能谱(XPS)采用美国热电公司(VG)的 Multilab 2000 型谱仪，激发源 $\text{MgK}\alpha$ ，分析室真空度高于 10^{-6} Pa，以 C1s (284.6 eV)为内标，校正核电效应。

催化剂的活性评价是在自建的 10 mL 的微型反应器上进行的，原料油为常二线油和常三线油，常二线油的硫含量为 3878 $\mu\text{g/g}$ ，氮含量为 4.6 $\mu\text{g/g}$ 。常三线油的硫含量为 8571 $\mu\text{g/g}$ ，氮含量为 128.5 $\mu\text{g/g}$ 。装填硫化型催化剂的反应器直接引入原料油和氢气，升温达到反应温度后恒温稳定 2 h，之后每隔 1 h 取样，进行硫氮含量分析。参比剂 A-1 为目前工业上使用的器外预硫化催化剂。A-1 的活性评价方法与硫化型催化剂相同。催化剂工艺条件均为：反应温度 350 ℃，反应压力 3.4 MPa，氢油体积比 360，体积空速 2.0 h^{-1} 。

2 结果与讨论

2.1 其它氧化物组分的加入对载体孔结构的影响

为了适应硫化型催化剂的要求，我们拟对氧化铝粉体进行改性。在氧化铝粉体中加入 10% (w) 的第二组分 SiO_2 来增加粉体的孔容和比表面。金属与载体适宜的作用力则通过加入第三组分的方式来达到目的。实验对第三组分 ZrO_2 的加入方式进行考察，结果如下：

表 1 为不同加入方式对载体孔结构的影响结果。第三组分 ZrO_2 的加入量均为 4% (w)。由表 1 可知，方式 1 由于第三组分 ZrO_2 和氧化铝一起成胶，彼此包裹，第三组分的作用不易发挥，因此对粉体的改善作用不大。方式 2 在老化时加入，减少了第三组分 ZrO_2 进入氧化铝体相，对粉体的改性作用明显。方式 3 洗涤后直接加入，由于本次实验中第三组分 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_2$ 溶液为强酸性，使氧化铝重新胶溶，粒子变小，从而导致孔容和比表面降低。方式 4 第三组分以络合的方式加入和解络，对氧化铝粉体的影响小，而且第三组分转变为氧化物在同一时间，同一 pH 值，使其氧化物均匀的生成，覆盖在氧化铝粒子上，因此对复合氧化物粉体的改性作用最好，本实验选取方式 4 作为第三组分 ZrO_2 的添加方式。

表 1 第三组分的加入方式对粉体孔结构的影响
Table 1 Effect of incorporation method of third component on the structure of supports

Incorporation method	Specific surface area $/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore volume $/(\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})$	Average pore diameter $/\text{nm}$	Crystal size $/\text{nm}$
Alumina	301.5	0.83	11.01	2.8
Incorporation SiO_2	376.7	0.82	8.67	2.9
Method 1	345.2	0.84	9.78	3.4
Method 2	391.9	0.87	8.94	3.5
Method 3	339.7	0.73	8.58	2.2
Method 4	396.4	1.00	10.09	3.0

2.2 第三组分对复合氧化物粉体结构和性质的影响

为制备与硫化型催化剂相匹配的载体，我们对第三组分的种类和加入量进行了系统考察，第三组分 ZrO_2 以配合物的形式加入到氧化铝胶体溶液中，

而 B_2O_3 和 P_2O_5 在老化时加入。结果如表 2。由表中数据可知，加入 B_2O_3 和 ZrO_2 可使粉体的孔容和比表面增大，而 P_2O_5 则使粉体的孔容变小。随着 B_2O_3 和 ZrO_2 加入量的增加，粉体的比表面和孔容

不断增大, 继续增加第三组分的量, 则添加 B_2O_3 和添加 ZrO_2 的粉体表现不同, 添加 ZrO_2 的粉体在添加量达到 10% 时, 粉体的比表面和孔容变小, 这是由于 ZrO_2 的加入量过大, 氧化铝粒子不能有效的隔开 ZrO_2 粒子, ZrO_2 粒子的周围出现较多的 ZrO_2 粒子, 在干燥过程中 ZrO_2 粒子团聚导致比表面和孔容变小^[13]. 载体的酸碱性直接影响活性金属在载体上的分散, B 酸中心与表面羟基有关, 载体上羟基的数量会影响负载金属组分的分散, 羟基较少的载体与金属组分间的相互作用减弱. 而 L 酸中心则是该载体接受电子的空位, L 酸中心的相对较少, 说明该载体接受电子的空位较少, 也导致载体与金属组分的相互作用较弱^[14]. 可见载体的酸性弱则载体与金属之间的作用力就小. 载体的酸性用 NH_3 -TPD 法测定. 载体的 NH_3 -TPD 谱图见图 1, 峰顶温度和总酸量列于表 2. 所得脱附峰的最大峰位时的温度可以反映载体最强酸中心的酸强度^[15]. 表中数据显示添加第三组分使粉体脱附峰

的峰温升高, 总酸量增加, 而且酸性随着加入量的增加而不断增大. 这说明加入第三组分还可增强载体与活性金属的相互作用力. 对比这几种组分, 加入氧化锆使酸强度增加的最多, 载体与活性组分的作用力也最强.

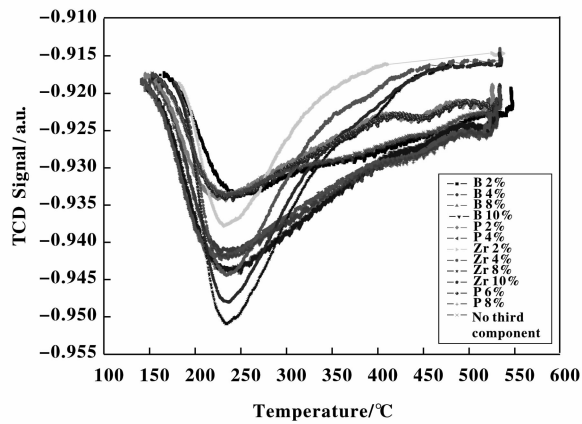


图 1 载体的 NH_3 -TPD 谱图

Fig. 1 NH_3 -TPD profiles of sulfide catalyst

表 2 第三组分对复合氧化物粉体的影响

Table 2 Effect of incorporation third component on the structure of supports

Incorporation	Structure of supports			Acidity of supports	
	Specific surface area /($m^2 \cdot g^{-1}$)	Pore volume /($mL \cdot g^{-1}$)	Average pore diameter /nm	Peak temperature /°C	Total acidity /($mmol \cdot g^{-1}$)
No third component	376.7	0.82	8.67	227.5	5.75
B_2O_3 , 2%	410.9	0.91	8.89	236.2	7.26
B_2O_3 , 4%	435.9	0.91	8.40	236.5	8.78
B_2O_3 , 8%	442.0	0.94	8.52	236.4	9.41
B_2O_3 , 10%	454.1	0.97	8.56	237.1	11.03
ZrO_2 , 2%	380.9	0.96	10.06	239.8	8.31
ZrO_2 , 4%	396.4	1.00	10.09	240.6	9.83
ZrO_2 , 8%	403.1	1.02	10.12	240.1	10.46
ZrO_2 , 10%	386.3	0.81	8.45	239.5	11.53
P_2O_5 , 2%	353.2	0.81	92.3	232.2	6.65
P_2O_5 , 4%	351.2	0.80	91.7	232.8	8.12
P_2O_5 , 6%	360.7	0.78	86.8	233.1	9.30
P_2O_5 , 8%	373.8	0.75	82.1	233.4	9.78

2.3 XPS 分析

采用相同的制备方法和同一浸渍液将不同载体制成硫化型催化剂 S-1, S-2, S-3, S-4, 催化剂的物理性质列于表 3. 在本研究中, 采用硫化物前驱

体制备硫化态加氢催化剂, 由于 MoS_4^{2-} 不存在与载体表面 $Al-OH$ 相互作用形成 $Mo-O-Al$ 的条件, 在催化剂硫化过程中, 分解产物 MoS_2 与载体之间可能只存在较弱的范德华力或较弱的化学键合作用,

有利于使所有的活性金属都转变为高活性的 NiMoS 活性相^[7]。而加氢活性不仅与活性中心的种类有关，还与活性组分在载体表面的分散状态密切相关，进行固体表面元素的相对含量分析是 XPS 的另一个基本功能。对理论负载量相同的样品，由 XPS 定量分析得到的某一组分相对含量越高，则表明其在表面的粒径越小、分散度越好^[16]。我们对硫化后的催化剂进行 XPS 分析。通过负载活性组分与载体的强度比来反映活性组分的分散情况。活性金属

Mo 和 Ni 与载体 Al 的原子比列于表 4。由表 4 可知，相对于其他载体，含硅铝的载体上活性金属在载体表面的数量最多，说明金属在其表面的分散最好。众所周知，负载金属与载体间适当的作用强度有利于金属的分散，含硅载体表面的金属含量少，说明载体与金属的作用力弱，加入第三组分后，由于第三组分的加入增强了载体与金属的作用力，因此使金属的分散度得以提高。这与之前的结果吻合。

表 3 催化剂的物化性质
Table 3 Physico-chemical properties of the catalysts

Catalyst	Supporter	Metal content	
		MoO ₃	NiO
S-1	Incorporation SiO ₂	20.0	4.1
S-2	Incorporation SiO ₂ and 8% ZrO ₂	19.8	3.7
S-3	Incorporation SiO ₂ and 4% P ₂ O ₅	19.6	3.8
S-4	IncorporationSiO ₂ and 8% B ₂ O ₃	20.2	3.6

表 4 不同载体制备的硫化型催化剂的 XPS 结果
Table 4 XPS results of Sulfided Catalysts containing Ni and Mo with the different supporter

Catalyst	$N_{\text{Mo}}/N_{\text{Al}}$	$N_{\text{Ni}}/N_{\text{Al}}$
S-1	10.8	2.0
S-2	16.9	4.4
S-3	10.6	2.8
S-4	12.1	2.9

2.4 载体对硫化型催化剂中活性金属分布的影响

载体的表面性质直接影响活性金属在载体上的分布。加入第三组分可调节载体与金属的相互作用力。众所周知，载体与活性金属作用力太强，则金属不易硫化，或生成低活性的活性相。而载体与活性金属作用力太弱，则金属容易发生聚集，金属的利用率降低。因此合适的载体与金属之间的作用力可以提高金属的利用率，最终提高催化剂活性。为了考察第三组分对活性金属存在状态的影响，在不同载体上担载活性组分，硫化后进行 TEM 分析，结果如图 2 所示。

众所周知，载体与活性组分的作用力大小与活性组分硫化后形成的活性相的类型有密切的联系。

根据 Co-Mo-S 模型，载体与金属之间的作用力过强，则生成低活性的活性相，在载体表面上呈单层分布。载体与金属的作用力较弱时，金属容易硫化，易形成高活性的活性相，在载体表面呈多层分布，活性中心为金属叠层的边角棱位。计算 MoS₂ 片晶的平均片层长度 (L)^[17] 和平均堆叠层数 (N)^[18]，可以更加直观的比较活性相的变化。平均片层长度和平均堆叠层数的计算式如下：

$$L = \sum S_i L_i / \sum S_i \quad N = \sum_{i=1..t} X_i N_i / \sum_{i=1..t} X_i$$

其中 S_i 为片层长度为 L_i 的片层数目，L 单位为 nm；X_i 为具有 N_i 层的片晶个数。催化剂的堆叠层数和平均长度列于表 5。MoS₂ 片晶的片层长度增大，片晶层数增多，在载体表面形成较大的活性堆垛，这对于噻吩、喹啉等反应物克服空间位阻吸附在活性中心位上非常有利。但堆叠层数和平均长度也并非越高越好，晶片的堆叠层数和平均长度增加，一方面可以生成高活性的二类活性相，但另一方面 MoS₂ 片晶容易有团聚现象发生，导致活性金属组分的分散度降低，使反应分子可接近的活性中心总数减少。因此适宜的堆叠层数和稍短的平均长度对提高催化剂的加氢活性有利。一般认为，金属叠层在 3~5 层左右最好。

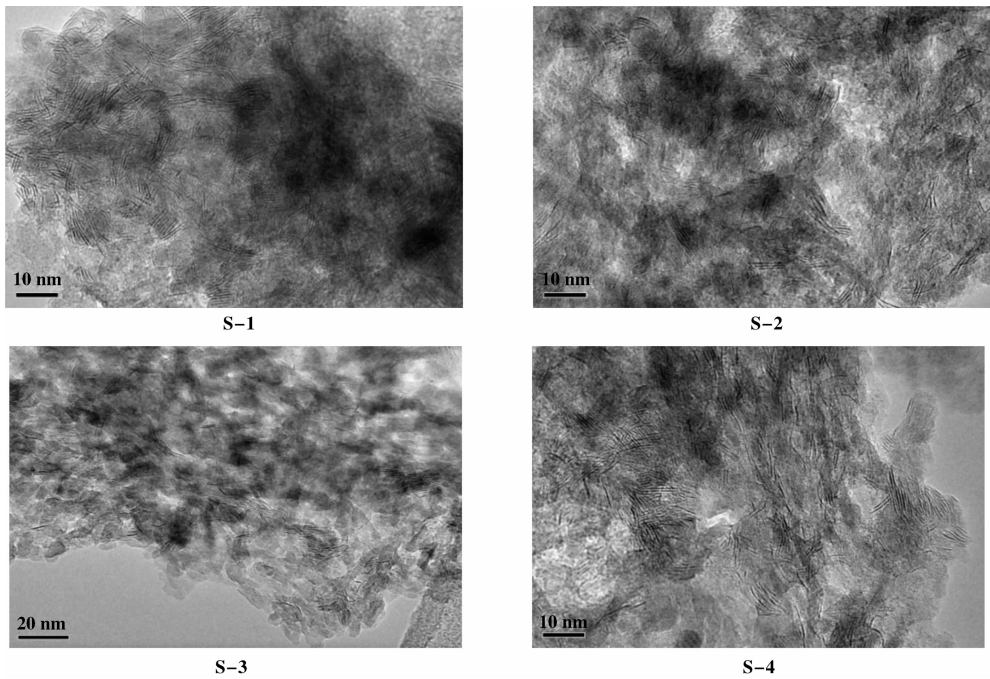


图 2 硫化态催化剂的 HRTEM 结果
Fig. 2 HRTEM images of sulfide catalyst

表 5 MoS₂ 片晶的平均层数和平均长度

Catalyst	Average number of layers and average slab length of MoS ₂ stacks	
	Average number of layers	Average slab length/nm
S-1	5.75	9.8
S-2	4.42	6.4
S-3	4.18	9.3
S-4	4.21	8.4

由图 2 和表 5 可知，无论何种载体活性金属都以高活性的活性相形式存在，但二硫化钼片晶的平均长度却不同，以含硅锆的载体制备的催化剂 S-2 的片晶最短，说明在相同的比表面上，金属的分散最好，有效的活性位最多，载体与金属的作用力最

适宜。
2.5 硫化型催化剂的加氢脱硫活性

用微反装置上对这些催化剂和参比剂 A-1 进行活性评价，其中 A-1 为目前工业装置上常用的加氢脱硫催化剂。评价结果如表 6 所示。由表 6 可见，在硫化型催化剂 S-2 的金属含量低于参比剂的情况下，其加氢脱硫活性均优于催化剂 A-1。说明相对于常规催化剂来说，硫化型催化剂由于采用新型的制备方法，活性组分硫化完全，生成了高活性的 Ni-Mo-S 活性相，加氢活性较高。对比几种载体制成的催化剂的活性数据，可以看出，对于两种不同的原料油，用含硅锆的载体制得的催化剂的加氢活性均最好，说明含硅锆的载体与活性金属的相互作用最适宜，这与 TEM 的结果吻合。

表 6 催化剂的加氢脱硫活性对比评价结果

Table 6 Comparison of the activity of hydrodesulfurization on some catalysts

Catalyst	Metal content/%		The second atmospheric distillation sideline $w(\text{Sulfur})/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	The third atmospheric distillation sideline $w(\text{Sulfur})/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
	MoO ₃	NiO		
S-1	20.0	4.1	12.3	39.6
S-2	19.8	3.7	6.2	14.3
S-3	19.6	3.8	20.4	52.1
S-4	20.2	3.6	18.2	44.0
A-1	25.4	4.0	25.0	63.3

3 结 论

载体是活性组分充分发挥作用的基础,载体表面化学性质对负载金属组分的分布、结构有很大影响.我们制备了一系列与硫化型催化剂匹配的载体,调节载体的表面粒子分布状态和电子分布,使之最大限度地发挥硫化型催化剂的优势.对比不同添加组分的载体发现,ZrO₂的添加方式以配合添加最优,用添加硅锆的载体制备的催化剂上活性金属分散最好,金属和载体间的作用力最适宜,用此载体制备的硫化型催化剂的加氢活性也最高.

参考文献:

- [1] 李大东.加氢处理工艺与工程[M].中国石化出版社,2004
- [2] 刘畅,祈兴国,马守波等.加氢催化剂器外预硫化技术进展[J].化学工程师,2006,(1):33-38
- [3] 王月霞.加氢催化剂的器外预硫化[J].炼油设计,2000,30(7):57-58
- [4] Berrebi, Georges. Process for presulfurizing with phosphorous and/ or halogen additive[P]. US Pat Appl, US 4983559. 1991
- [5] Seamans, James D. Method of presulfurizing a hydro-treating, hydrocracking or tail gas treating catalyst[P]. US Pat Appl, US 5688736. 1997
- [6] 高玉兰,方向晨.加氢催化剂器外预硫化技术的研究[J].石油炼制与化工,2005,36(7):1-3
- [7] 徐黎明,高玉兰等.硫化型加氢催化剂的制备研究

- [J].石油炼制与化工,2009,40(4):1-4
- [8] 胡长员,罗来涛.氧化铝的改性及发展趋势[J].现代化工,2002,增刊:78-81
- [9] 卢伟光,龙军,田辉平.钨和铈改性对氧化铝性质的影响[J].催化学报,2003,24(8):574-578
- [10] 李俊诚,向兰,冯旭等.水热改性对氧化铝载体织构和表面性质的影响[J].无机化学学报,2005,21(02):212-216
- [11] 徐黎明,高玉兰,李崇慧等.一种复合氧化物载体的制备方法[P].CN 201010514182.6
- [12] 柴永明,赵会吉,柳宇骐等.四硫代钼酸铵制备方法改进[J].无机盐工业,2007,(5)21-51
- [13] 刘大成,从丽娜.二氧化锆微粉制备研究[J].中国陶瓷工业,2003,(8):19-21
- [14] 齐和日玛,李会峰,袁蕙等.Al₂O₃性质对加氢脱硫催化剂Co-Mo/Al₂O₃活性相形成的影响[J].催化学报2011,(32):240-246
- [15] 辛勤.固体催化剂研究方法[M].科学出版社,2004
- [16] 邱丽美,齐和日玛等.X射线光电子能谱法研究加氢脱硫催化剂中活性元素的化学态[J].石油学报2011,(32):638-642
- [17] Ferdous D, Dalai A K, Adjaye J, et al. Surface morphology of NiMo/Al₂O₃ catalysts incorporated with boron and phosphorus: experimental and simulation[J]. Applied Catalysis A: General, 2005, 294: 80-91
- [18] Hensen E J M, Kooyman P J, van der Meer Y, et al. The relation between morphology and hydrotreating activity for supported MoS₂ particles[J]. Journal of Catalysis, 2001, 199: 224-235

Support and its Promoter Effecting on Performance of the Sulfided Catalysts

XU Li-ming, GAO Yu-lan, PENG Shao-zhong, WANG Ji-feng

(Fushun Research Institute of Petroleum and Petrochemicals, SINOPEC, Fushun Liaoning 113001, China)

Abstract: The article reveals the function of Zr, B and P as a third component added on the support of silica-alumina, and the ways of introduction of the third component effecting on the properties of the support. The results shows that introducing Zr in chelating ways on the support is the best, because it can make the active metals dispersed well on the surface of the catalyst, and can also produce superior mutual reactions between the support and active metal, which brings about better activities.

Key words: sulfided catalyst; support; mutual reaction; hydrotreating