

Ni-Al 类水滑石的制备及其 Ni/Al₂O₃ 加氢脱硫研究

赵媛媛¹, 段振伟¹, 祁胜杰³, 孟秀红¹, 王 将¹, 段林海^{1*}, 宋丽娟¹, 王 强²

(1. 辽宁石油化工大学 辽宁省石油化工重点实验室, 辽宁 抚顺 113001;

2. 北京林业大学 环境科学与工程学院, 北京 100083; 3. 中石油昆仑燃气有限公司液化气抚顺分公司)

摘要: 采用共沉淀方法合成了不同 Ni/Al 比的镍铝类水滑石, 将其作为催化剂前驱体, 制备了 Ni/Al₂O₃ 加氢脱硫催化剂. 通过 X 射线衍射法(XRD), 程序升温还原(H₂-TPR), 热重分析(TG), 傅里叶变换红外光谱(FT-IR)等技术对催化剂进行了表征. 利用 10 mL 固定床装置在不同温度, 压力, 体积空速和氢油比条件下对 Ni/Al₂O₃ 催化剂的加氢脱硫活性进行了评价. 结果表明, XRD 图和 FT-IR 图中均出现了 Ni-Al 类水滑石的特征峰, TG 图呈现出两个明显阶段的失重, 在 Ni-Al₂O₃-HT 的 XRD 图中最强的衍射角对应单质金属 Ni 粒子的(111)晶面. 脱硫结果显示 Ni-Al 类水滑石作为前驱体在适当的条件下, FCC 汽油的硫含量降至 10 ppm 以下. 类水滑石作为前驱体的 Ni/Al₂O₃ 加氢脱硫活性很好, 说明类水滑石作为前驱体在加氢脱硫领域有好的应用前景.

关键词: 加氢脱硫; 催化剂前驱体; Ni-Al-HT; Ni-Al₂O₃-HT

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

类水滑石化合物(Hydrotalcite-like Compounds, 简称 HTLCs)是一类阴离子双层结构的粘土, 其化学组成可以表示为: $[M_{1-x}^{II}M_x^{III}(\text{OH})_2][A^{n-}]_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$, 其中 M^{II} 为 Mg²⁺, Zn²⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺ 等 2 价阳离子, M^{III} 为 Al³⁺, Fe³⁺, Cr³⁺ 等 3 价阳离子, 阴离子的半径一般在 0.050 ~ 0.081 nm 范围内. 阴离子和水分子占据层间位置, 层间的阴离子为 NO₃⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻, Cl⁻ 等阴离子, 结晶水的值 m 在 0 ~ 6 之间. 只有当 x 值在 0.17 ~ 0.33 之间, 即 M^{II}/M^{III} 摩尔比介于 2 ~ 4 之间是能得到结构完整的类水滑石. 类水滑石结构中部分 M^{II} 被 M^{III} 同晶取代而使层板带正电荷, 层间充填阴离子起平衡电荷作用. 由于类水滑石独特的层状结构和可调的化学成分, 该类材料在工业领域得到了广泛的应用, 例如, 催化剂和催化剂前驱体^[1], 吸附剂^[2-4], 离子导剂^[5], 聚合物添加剂^[6].

利用 HTLCs 层板元素组成的多变性, 可将不同的活性金属元素引入层结构, 经过焙烧和还原得到混合均匀的复合金属和金属氧化物^[7]. 由于其活性组分的高度分散性, 类水滑石作为催化剂前驱体在催化领域引起了广泛的关注. 例如, 类水滑石煅烧和还原形成金属颗粒具有均匀的分散性, 对于碳

纳米管(CNTs)生长非常有利. 张强等人已经发现, 单壁碳纳米管(SWCNTs)可以使用类水滑石作为催化剂在固定床反应器中进行合成^[8]. 在他们的工作中, 他们报道说在利用类水滑石在流化床反应器上单壁碳纳米管能够有效的增长, 具有高表面积和低缺陷气孔密度的高品质单壁碳纳米管分别产生在流化煅烧的类水滑石薄片^[9]. 卫敏等人通过将钴酞菁四负载在煅烧的类水滑石前驱体得到的混合金属氧化物上制得结构催化剂, 对于硫醇脱硫过程显示了高的催化活性, 高的稳定性和良好的回收性^[10]. 类水滑石作为催化剂前驱体在催化领域有广泛的应用^[11-13], 尽管类水滑石在催化领域有很多应用, 在脱硫领域直接作为前驱体还未涉及.

目前, 在石油加工行业中传统加氢脱硫技术仍是主要的脱硫工艺技术, 加氢脱硫主要是在加氢催化剂的作用下, 在氢气气氛下将石油馏分中含硫化物中的硫转化为硫化氢, 进而通过各种方法将硫化氢从反应流出物中去除. 对于加氢脱硫的机理还存在很多的争议, 现在大多数研究者普遍接受 Topsøe 等提出的 Co-Mo-S 和 Ni-Mo-S 活性相理论, 并认同在 Co-Mo 和 Ni-Mo 硫化物表面存在 S 阴离子空穴和解离吸附的 H₂ 分子形成的-SH 基, 有机硫

收稿日期: 2014-04-04; 修回日期: 2014-06-23.

基金项目: 辽宁自然科学基金资助(NO. 2013020122).

作者简介: 赵媛媛(1988-), 女, 硕士生.

* 通讯联系人, 段林海, E-mail: lhduan@126.com, Tel: 024-56860757, 13942320349.

化物分子通过 S 原子在 S 空穴上的“端连吸附”是氢解脱硫的重要途径。加氢脱硫的关键在于催化剂的研究,催化剂技术的进步标志着加氢脱硫技术的发展,催化剂的优劣直接决定油品加氢脱硫的效果,因此研制高效稳定的加氢催化剂具有重要的意义。传统的加氢脱硫是利用浸渍法得到的 Co-Ni-Mo/Al₂O₃ 或 Ni-W/Al₂O₃ 将硫化化合物转为硫化物,但是浸渍法存在一些固有的不足,例如,活性组分很容易分布不均和流失。通过共沉淀方法合成的类水滑石具有独特的层状结构和元素组成的多样性,经过焙烧或还原后得到的金属及金属氧化物,混合均匀分散性好,作为前驱体能很好保持活性组分。通过众多的研究表明,要想得到性能优良的加氢催化剂需使活性组分分散性好,同时具有高的分散量^[14]。类水滑石作为前驱体得到的金属和金属氧化物的性质与加氢脱硫需要的催化剂性质十分吻合,因此期望利用类水滑石作为前驱体在加氢脱硫方面有好的应用前景。主要讨论了类水滑石作为前驱体的加氢脱硫研究,选择 Ni-Al 作为金属元素,利用 Ni-Al 类水滑石作为前驱体,还原的金属镍粒子能够达到很好地分散并且保持结构稳定性。我们主要合成了层间为 CO₃²⁻ 的双金属 Ni-Al 类水滑石(简称 Ni-Al-HT),并且以 Ni-Al-HT 为前驱体的 Ni/Al₂O₃ 进行了初步加氢脱硫研究。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

根据类水滑石的分子式,本实验选择 Ni/Al 为 2 : 1, 3 : 1, 4 : 1 作为研究。通过共沉淀方法合成层间为 CO₃²⁻ 阴离子的 Ni-Al 类水滑石^[15]。简要地说,将 Ni(NO₃)₂ · 6H₂O 和 Al(NO₃)₃ · 9H₂O 作为金属前驱体,Na₂CO₃ 和 NaOH 作为沉淀剂,配制阳离子总浓度为 1 mol · L⁻¹ 的 Ni(NO₃)₂ · 6H₂O 和 Al(NO₃)₃ · 9H₂O 混合盐溶液,配制 0.8 mol · L⁻¹ 的 Na₂CO₃ 溶液和 1.2 mol · L⁻¹ 的 NaOH 溶液,将 Na₂CO₃ 和 NaOH 溶液逐滴加入 Ni(NO₃)₂ · 6H₂O 和 Al(NO₃)₃ · 9H₂O 混合盐溶液中保持 PH 值为 10, pH 值用 3 mol · L⁻¹ 的 NaOH 溶液调节,得到悬浮液,将悬浮液在 65 °C 下静置,保持 18 h 得到类水滑石结构的沉淀,将悬浮液冷却后过滤洗涤至 pH=7,由于类水滑石中含有结晶水,沉淀在 80 °C 下干燥得到 Ni-Al-HT^[16]。Ni-Al-HT 在 500 °C, H₂ 气氛下还原 1 h,还原后的 Ni-Al-HT 转化成 Ni/Al₂O₃ 纳米颗粒

催化剂(简称 Ni-Al₂O₃-HT)。Ni/Al 比为 2 : 1, 3 : 1, 4 : 1 分别对应 Ni 的质量分数为 70%, 78%, 82%。作为对比,通过浸渍法制得 Ni/Al₂O₃ 催化剂(简称 Ni-Al₂O₃-IMP),将 Ni(NO₃)₂ · 6H₂O 溶解在水中制得 Ni(NO₃)₂ 的溶液,浸渍在 γ-Al₂O₃ 上在 80 °C 下干燥,然后在最佳的还原温度, H₂ 气氛下还原 1 h,还原后转化为 Ni/Al₂O₃, Ni 的质量分数为 70%。最后评价催化剂的活性,催化剂的活性通过 10 mL 的催化剂评价装置进行测试。

1.2 催化剂表征

采用日本 Rigaku 公司 D/max-RB 型的 X 射线衍射仪进行样品的物相分析。使用 Cu Kα 射线源,管电压为 30 kV,管电流为 100 mA,扫描角度为 2θ = 5° ~ 70°,扫描速率为 0.1°/min。采用 Perkin Elmer 傅里叶变换红外光谱仪在室温下对样品进行 FT-IR 分析。固体压片法制样,测试范围 400 ~ 4 000 cm⁻¹。采用 STA6000 (Perkin Elmer) 热重分析仪对样品进行 TG 分析测试,升温速率为 5 °C /min,温度范围为 50 ~ 700 °C。采用 AutoChem II ASAP 2920 型化学吸附仪(美国麦克公司)进行样品的 H₂-TPR 分析。气体为 10% H₂-Ar 混合气,温度范围为 100 ~ 700 °C。采用 ASAP 2020 型物理吸附仪(美国麦克公司)进行样品的 N₂ 吸附-脱附测试。实验先将样品在 300 °C 下抽真空活化处理 4 h,然后将样品置于液氮罐中在低温(约-200 °C)条件下进行氮气吸附-脱附测试。采用美国 WAVKE-SHA 公司生产的 ASTM-CFR 型辛烷值机测定辛烷值。采用的是研究法测定辛烷值,测定标准是 GB/T5487-1995。

1.3 催化剂活性测试

催化剂的加氢脱硫活性测试在 10 mL 的催化剂评价装置上进行。FCC 汽油是由抚顺石油二厂提供,总硫含量是通过 WK-2D 型微量库滴定仪测量,测得 FCC 汽油的总硫含量是 83.6 ng/μL,通过气相色谱-硫化学发光检测器(GC-SCD)分析得到 FCC 汽油中的硫化物组成以噻吩和 C1-C3 烷基取代噻吩为主,另外小分子硫醇硫醚和苯并噻吩也有较大含量,测试结果如下图 1 所示。H₂ 用作反应气, Ni-Al-HT 装入反应管的恒温段中,在进样之前,先将样品升至最佳还原温度还原 1 h,还原后 Ni-Al-HT 转化为 Ni-Al₂O₃-HT 并且降温至反应温度(200、250、300、400 °C),FCC 汽油通过进料泵(the series II pump)进样,进料速率为 0.457 mL/min, 0.913

mL/min 和 1.371 mL/min, H₂ 通过质量流量计的流速为 8.2 L/h, 16.4 L/h 和 24.7 L/h, 压力保持在 1.5 MPa, 2.0 MPa, 2.5 MPa, 实验中的体积空速为 2 h⁻¹, 4 h⁻¹, 5 h⁻¹, H₂/oil 摩尔比为 300, 400, 500. 经过高压微型反应器反应后对样品进行总硫测定和辛烷值损失测定, 总硫含量采用江苏江分仪器公司生产的 WK-2D 型微库仑滴定仪测量.

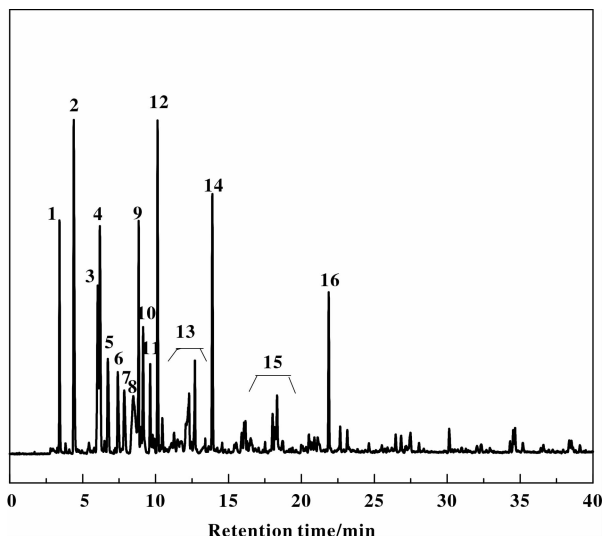


图 1 所用 FCC 汽油中硫化物组成 SCD 谱图
Fig. 1 GC-SCD chromatograms of contents in the used FCC fuel
1、C₁₋₃ mercaptan or sulfide; 2、thiophene; 3、2-methylthiophene; 4、3-methylthiophene; 5、tetrahydrothiophene; 6、C₅ mercaptan or sulfide; 7、2-methyltetrahydrothiophene; 8、2 or 3-ethylthiophene; 9、2, 5-dimethylthiophene; 10、2, 4-dimethylthiophene; 11、2, 3-dimethylthiophene; 12、3, 4-dimethylthiophene; 13、2-ethyl -5-methylthiophene; 14、2, 3, 4-trimethylthiophene 15、C₄ thiophene + C₈ mercaptan or sulfide; 16、benzothiophene.

2 结果与讨论

2.1 NiAl 类水滑石前驱体的 XRD 分析

图 2 显示了通过共沉淀方法合成的不同摩尔比的 Ni-Al-HT 前驱体的 XRD 数据, 数据显示不同摩尔比的前驱体出现相同的衍射角 2θ . 衍射角对应的晶面在图 2 中标注出来, 其中尖锐且对称的衍射峰对应的晶面 (003), (006) 和 (009) 为六面体对称 (3R) 的层状结构, 说明成功制备出了类水滑石. 非对称的衍射峰对应的晶面 (110) 和 (113) 表明所合成的类水滑石结晶度良好、有序性高.

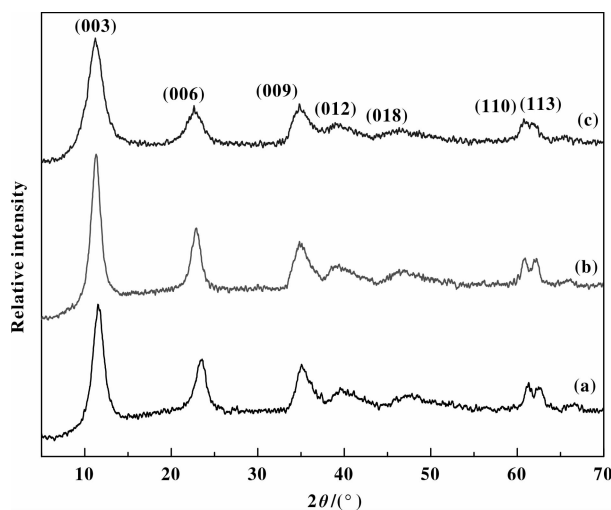


图 2 Ni-Al-HT 前驱体的 XRD 谱图
Fig. 2 XRD patterns of Ni-Al-HT precursors
(a) Ni-Al-HT(2 : 1); (b) Ni-Al-HT(3 : 1);
(c) Ni-Al-HT(4 : 1).

图 3 为不同摩尔比的 Ni-Al-HT 和浸渍法得到的 Ni-Al-IMP 在纯氢气中经过 1h 还原后得到的 Ni-Al₂O₃-HT 的 XRD 图, 结果显示最强的衍射角 $2\theta = 44.5^\circ$ 对应单质金属 Ni 粒子的 (111) 晶面, 单质金属 Ni 粒子的 (111) 晶面对应的 Ni-Al₂O₃-HT (2 : 1)、Ni-Al₂O₃-HT (3 : 1) 和 Ni-Al₂O₃-HT (4 : 1) 衍射峰较宽, 说明 Ni-Al-HT 的还原产物是无定型的, 计算得到 Ni 粒子的粒径分别是 4.1 nm、4.9 nm 和 5.4 nm, 而浸渍法得到的 Ni-Al-IMP 在 $2\theta = 44.5^\circ$ 时的衍射峰尖锐且对称, 通过计算得到 Ni 粒子的

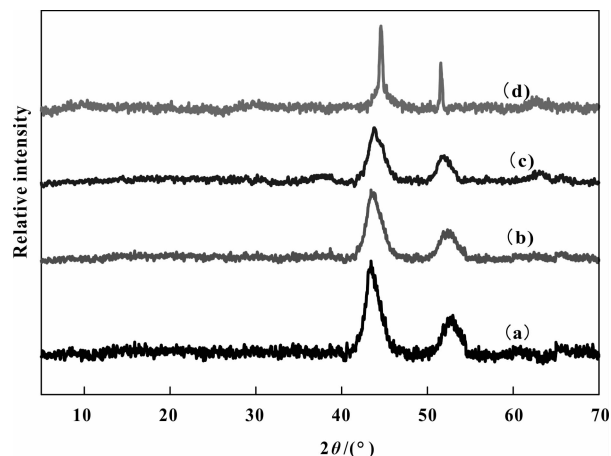


图 3 Ni- Al₂O₃-HT 的 XRD 谱图
Fig. 3 XRD patterns of reduced catalysts
(a) Ni-Al₂O₃-HT (2 : 1); (b) Ni-Al₂O₃-HT (3 : 1);
(c) Ni-Al₂O₃-HT (4 : 1); (d) Ni-Al₂O₃-IMP(2 : 1).

粒径是 29 nm. 活性金属的粒径大说明其出现了团聚现象, 团聚使活性金属分散性差, 反应的活性将会随之降低.

2.2 FT-IR 分析

通过 FT-IR 分析测试可以得到类水滑石层间阴离子、结晶水及层间晶格氧振动的有关信息, 有助于了解类水滑石及还原后金属及金属氧化物的结构. 图 4 为不同 Ni/Al 比例类水滑石前驱体的红外谱图, 从图中可以看出, Ni-Al-HT (2 : 1), Ni-Al-

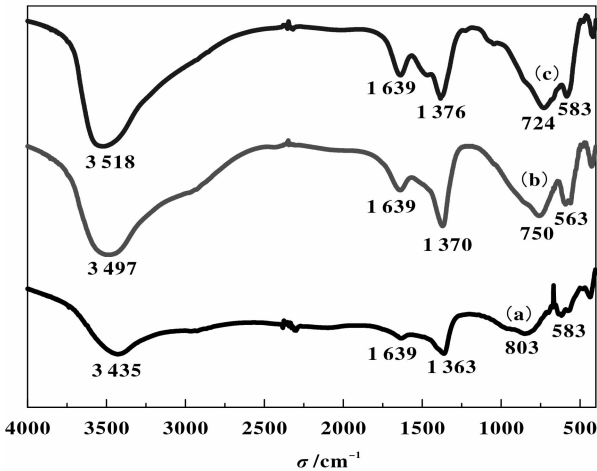


图 4 Ni-Al-HT 前驱体的 FT-IR 光谱图

Fig. 4 FT-IR spectra of Ni-Al-HT precursors

(a) Ni-Al-HT (2 : 1); (b) Ni-Al-HT (3 : 1);
(c) Ni-Al-HT (4 : 1).

HT (3 : 1), Ni-Al-HT (4 : 1) 分别在以 3 435 cm⁻¹, 3 497 cm⁻¹, 3 518 cm⁻¹ 为中心存在一个宽而强的吸收带, 归属于层板羟基和水分子氢键伸缩振动 $\nu(\text{OH})$ 吸收带的叠加. 3 种比例的 Ni-Al-HT 均在 1 639 cm⁻¹ 出现了结晶水的-OH 的弯曲振动, 是由于类水滑石表面吸附水和层间空隙插入了一定量的 H₂O. Ni-Al-HT (2 : 1), Ni-Al-HT (3 : 1), Ni-Al-HT (4 : 1) 分别出现在 1 363 cm⁻¹, 1 370 cm⁻¹, 1 376 cm⁻¹ 处的光谱峰为 CO₃²⁻ 的伸缩振动峰. 不同比例的 Ni-Al-HT 在 400 到 800 cm⁻¹ 出现的谱带为类水滑石层板金属阳离子 Ni²⁺ 和 Al³⁺ 的晶格振动. FT-IR 的数据结果与 XRD 谱图的结果相互对应, 进一步证明了 NiAl 类水滑石的结构.

2.3 热重分析

为了说明煅烧过程中的两个分解过程, 我们进行了热重分析, 图 5 为 Ni-Al-HT 前驱体的热重曲线图, 从图中可以看出不同比例的 Ni-Al-HT 均呈现两个明显阶段的失重, 第 1 阶段的失重主要发生在 100 ~ 250 °C 之间, 失去的主要为层间水和物理吸附水, 类水滑石还能保持其层状结构. 第 2 阶段的失重主要在 300 ~ 450 °C 之间, 对应为 Ni-Al-HT 层板羟基和层间 CO₃²⁻ 分别以 H₂O 和 CO₂ 的形式失去, 类水滑石层状结构被破坏. 在热重分析中 Ni 的含量对失重温度有影响, 含量越高对应的失重温度越低, 说明相应的结构稳定性越差.

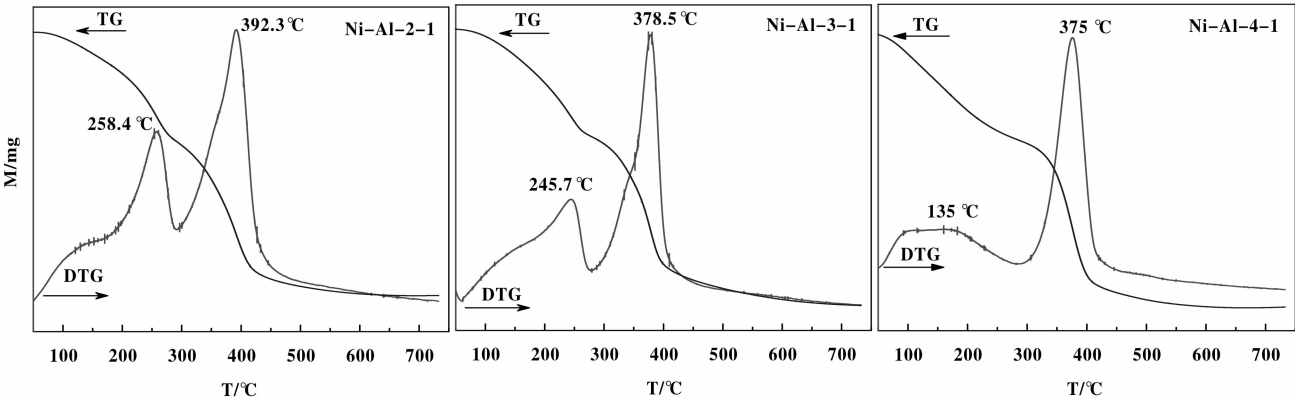


图 5 Ni-Al-HT 前驱体的 TG-DTG 曲线

Fig. 5 TG-DTG of Ni-Al-HT catalysts precursors

2.4 H₂-TPR 分析

图 6 显示了不同摩尔比的 Ni-Al-HT 从 100 到 700 °C 的 H₂-TPR 程序升温曲线. 从图中可以看出

不同摩尔比的 Ni-Al-HT 在 500 °C 左右均只有一个峰, 说明在此温度 Ni-Al-HT 中均只有一种类型的 Ni²⁺ 还原成 Ni 金属单质, 还原温度 Ni-Al-HT (2 :

1) > Ni-Al-HT (3 : 1) > Ni-Al-HT (4 : 1), 与此对应的是 Ni 与 Al_2O_3 的相互作用也是按此顺序依次减弱的, Ni 与 Al_2O_3 的之间强的相互作用增加了活性金属 Ni 的稳定性, 同时避免在反应中活性金属的流失. 在图中 Ni-Al-HT (4 : 1) 还在 350 °C 附近有拐点, 应是 Ni 含量高时, 游离的 Ni^{2+} 还原.

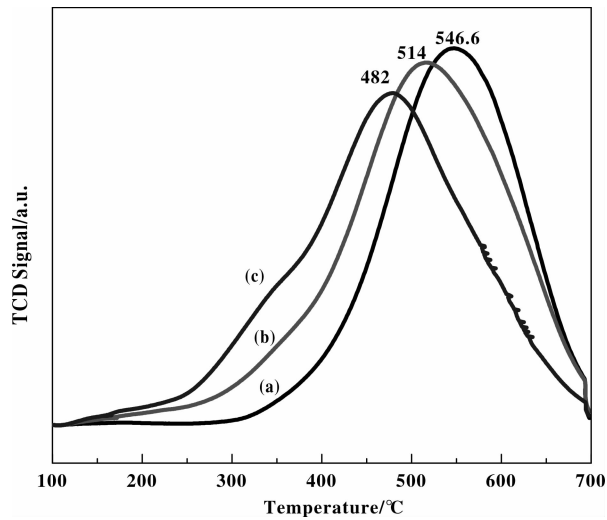


图 6 Ni-Al-HT 前驱体的 H_2 -TPR 程序升温曲线
Fig. 6 H_2 -TPR profiles of Ni-Al-HT precursors
(a) Ni-Al-HT(2 : 1); (b) Ni-Al-HT(3 : 1);
(c) Ni-Al-HT(4 : 1).

2.5 孔结构分析

表 1 给出了 Ni- Al_2O_3 -HT 和 Ni- Al_2O_3 -IMP 的结构参数, 从表中可以看出随着 Ni/Al 比的增加, 催化剂的比表面积随之减小, D_p 和 D_0 随之增大, V_p 随之增大, 其中 Ni- Al_2O_3 -IMP 的结构参数在比表面积中最小, D_p 、 D_0 和 V_p 中最大. 比表面积越大反应物与催化剂的接触面积越大, 反应活性越强, 脱硫效果越好. 孔径越小, 选择性越好, 对硫化物的选择越好.

2.6 催化剂活性

2.6.1 不同摩尔比的 Ni-Al-HT 对加氢脱硫的影响

图 7 为不同摩尔比的 Ni- Al_2O_3 -HT 在加氢脱硫中脱硫率的数据, 催化剂的活性在 400 °C, 2 MPa, 体积空速为 4 h^{-1} 和 H_2/oil 摩尔比为 300 的条件下进行的, 从数据可以看出, Ni/Al = 4 : 1 的脱硫率稍低于 3 : 1 和 2 : 1, 同时我们进行了辛烷值损失的测试, 结果为 Ni- Al_2O_3 -HT (2 : 1) 的损失值 5.02, Ni- Al_2O_3 -HT (3 : 1) 的损失值 5.94, Ni- Al_2O_3 -HT(4 : 1) 的损失值 6.73, 辛烷值损失值 Ni- Al_2O_3 -HT (4 : 1) > Ni- Al_2O_3 -HT (3 : 1) > Ni- Al_2O_3 -HT(2 : 1), 活性金属含量越大对硫化化合物转化的同时也将烯烃饱和和降低了辛烷值, 综合考虑选择 Ni- Al_2O_3 -HT(2 : 1) 进一步实验.

表 1 Ni- Al_2O_3 -HT 和 Ni- Al_2O_3 -IMP 结构参数
Table 1 Surface properties of Ni- Al_2O_3 -HT and Ni- Al_2O_3 -IMP

Adsorbent	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	D_p/nm	D_0/nm	$V_p/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
Ni- Al_2O_3 -HT(2 : 1)	180.1	7.1	6.23	0.402
Ni- Al_2O_3 -HT(3 : 1)	151.53	8.76	7.51	0.408
Ni- Al_2O_3 -HT(4 : 1)	134.2	9.43	7.89	0.411
Ni- Al_2O_3 -IMP(2;	98.6	10.62	8.64	0.416

- a. S_{BET} , specific surface area calculated by the BET method;
- b. V_p , total pore volume;
- c. D_p , pore diameter corresponding to the maximum of the pore size distribution obtained from the adsorption isotherm by the BJH method;
- d. D_0 , peak main diameter

2.6.2 温度的影响 图 8 为不同温度条件下的脱硫率的曲线图, 催化剂的其他条件为 2 MPa, 体积空速为 4 h^{-1} 和 H_2/oil 摩尔比为 300. 从图中我们可以看出随着温度升高脱硫率增大, 当温度从

200 到 250 °C 脱硫率呈快速增大, 当温度超过 250 °C 脱硫率的增加趋势趋于平稳, 我们知道催化剂在较高温度下能起到较好的催化作用, 在脱硫的同时容易使烯烃的含量降低, 辛烷值降低影响汽油

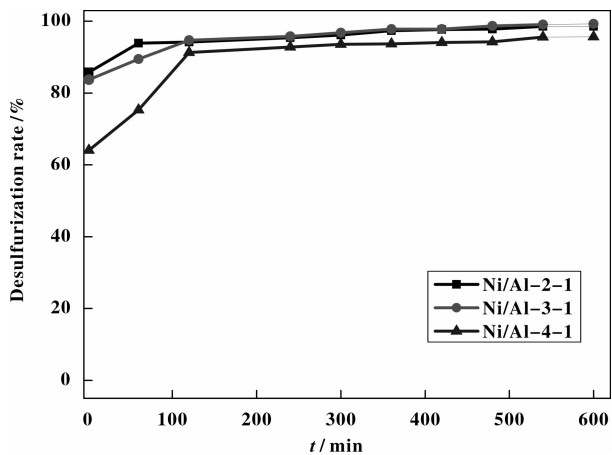


图 7 不同摩尔比对脱硫率的影响

Fig. 7 FCC gasoline desulfurization rate over Ni-Al-HT with different Ni/Al molar ratio

的抗爆性. 反应温度应控制在 250 ℃，这样既能得到好的脱硫效果又能降低辛烷值的损失.

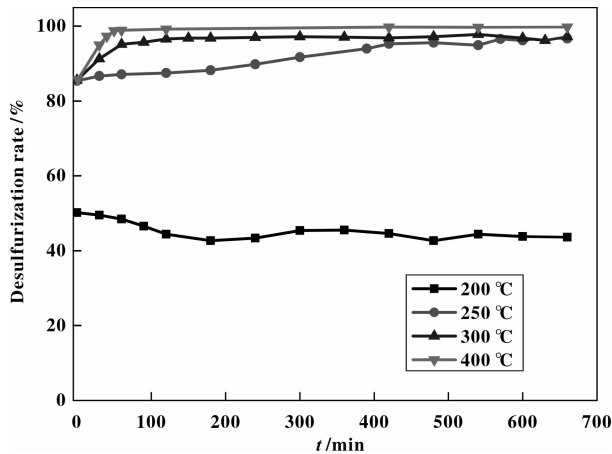


图 8 温度对脱硫率的影响

Fig. 8 FCC gasoline desulfurization rate at different temperature

2.6.3 压力的影响 图 9 是在温度为 250 ℃，体积空速为 4 h⁻¹ 和 H₂/oil 摩尔比为 300 的条件下考察了压力对脱硫率的影响. 从图中我们看出随着压力的增大，产物中硫的含量不断减少，说明增大压力有助于提高反应的速率，促进反应的进行，增加硫的转化，但压力在大于 2.0 MPa 脱硫率速率增加较慢，同时压力增大能耗随之增加，所以反应的压力选择为 2.0 MPa.

2.6.4 体积空速的影响 温度为 250 ℃，压力为 2.0 MPa 和 H₂/oil 摩尔比为 300 的条件下考察了体积空速对脱硫率的影响结果如图 10 所示. 从图中

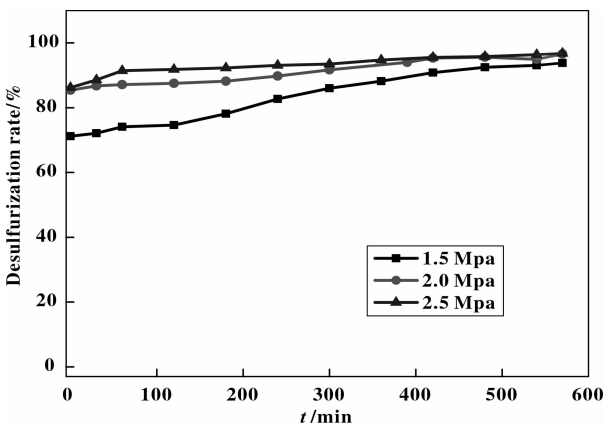


图 9 压力对脱硫率的影响

Fig. 9 FCC gasoline desulfurization rate under different pressure

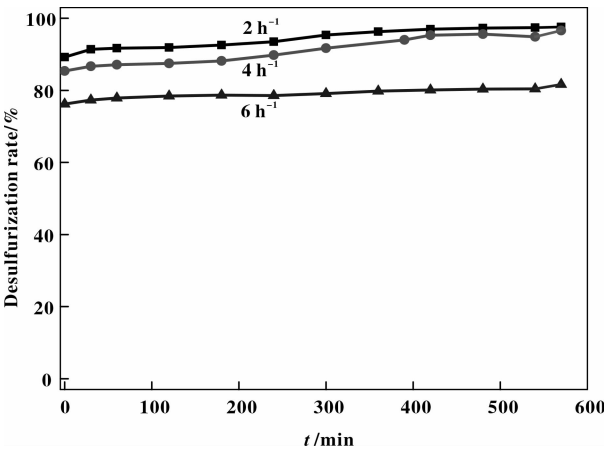


图 10 体积空速对脱硫率的影响

Fig. 10 FCC gasoline desulfurization rate under different volume space velocity

曲线可以看出随着体积空速的增加，脱硫率呈现降低趋势且减小速率不断加大，这是由于体积空速增大缩短了 FCC 汽油氢化的反应时间，H₂ 不能与反应物中的硫化物进行充分的反应，降低了脱硫率，但是体积空速过小 H₂ 在与反应物中的硫化物进行充分的反应的同时，产物的流出时间加长，综合考虑选择的体积空速为 4 h⁻¹.

2.6.5 H₂/oil 摩尔比的影响 温度为 250 ℃，压力为 2.0 MPa 和体积空速为 4 h⁻¹ 的条件下考察了 H₂/oil 摩尔比对脱硫率的影响结果如图 11 所示. 从图中的曲线看出随着 H₂/oil 摩尔比的增大脱硫率不断增大，在 H₂/oil 摩尔比小于 300 时，氢气的分压低，脱硫率相应的小，但脱硫率增加速率快，但当 H₂/oil 摩尔比超过 300 后脱硫率增加速率开始

减缓, H_2 /oil 摩尔比增大相应的 H_2 分压增大能耗随之增大, 所以 H_2 /oil 摩尔比选择为 300.

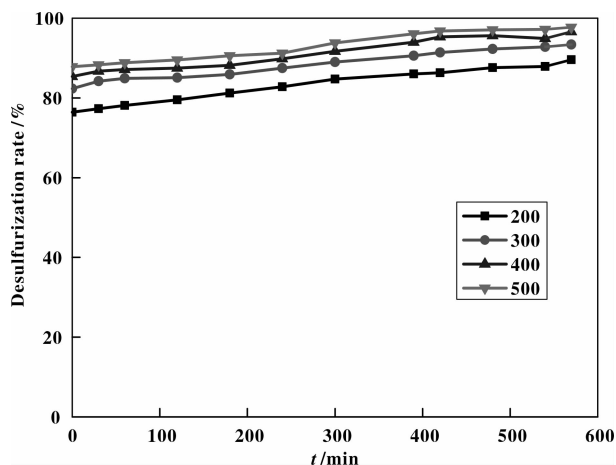


图 11 H_2 /oil 摩尔比对脱硫率的影响

Fig. 11 FCC gasoline desulfurization rate under different H_2 /oil ratio

2.6.6 与浸渍法的对比 图 12 的两条曲线是两种不同的前驱体 Ni/Al 比均为 2 : 1 还原后催化剂

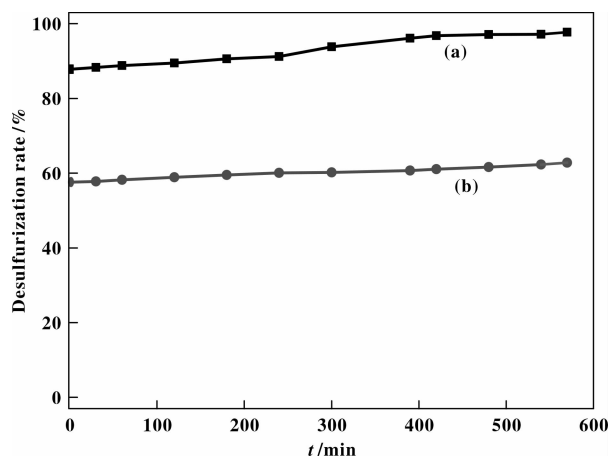


图 12 不同前驱体对脱硫率的影响

Fig. 12 FCC gasoline desulfurization rate over different precursors
(a) Ni-Al-HT(2 : 1); (b) impregnation(2 : 1).

Ni- Al_2O_3 -HT 进行反应的脱硫率曲线, 实验结果是在温度为 250 $^{\circ}C$, 压力为 2.0 MPa 和体积空速为 4 h^{-1} , H_2 /oil 摩尔比选择为 300 的条件下得到的, 从曲线我们可以看出通过共沉淀方法合成的 Ni-Al-HT 在还原后得到的 Ni- Al_2O_3 -HT 比浸渍法得到的 Ni/ Al_2O_3 的脱硫率高, 说明以共沉淀方法合成的类水滑石作为前驱体在加氢脱硫中有高的脱硫率.

3 结论

由于类水滑石作为前驱体在经过焙烧或还原后具有的性质与加氢脱硫催化剂相同, 因此将利用类水滑石作为前驱体制成的催化剂 Ni- Al_2O_3 -HT 进行加氢脱硫性能研究. 我们通过共沉淀方法合成了不同比例的 Ni-Al-HT, 分别通过 XRD、FT-IR 和热重分析对不同比例的 Ni-Al-HT 的结构进行了分析, XRD 中出现了 Ni-Al-HT 的特征峰, 通过 FT-IR 进一步证实了 Ni-Al-HT 的结构, 热重分析结果中出现的两个失重平台, 显示了 Ni-Al-HT 中物理吸附水和结晶水以及 CO_3^{2-} 的失去, 通过 XRD 证实了还原后的 Ni- Al_2O_3 -HT 的结构. 证实了还原后的 Ni- Al_2O_3 -HT 的结构. 通过程序升温还原得到了不同比例的类水滑石的最佳还原温度, 以便在催化剂的评价反应中设定还原温度.

通过催化剂活性测试, 研究了不同温度、压力、体积空速和 H_2 /oil 摩尔比对加氢脱硫中脱硫率的影响, 通过对这些因素的考察得到最佳的反应条件. 通过对三种比例的类水滑石作为前驱体在不同条件下的脱硫率的研究, 得出以类水滑石为前驱体还原后的 Ni/ Al_2O_3 具有好的脱硫效果, FCC 汽油的硫含量均降至 10 ppm 以下. 这主要是因为通过共沉淀方法合成的类水滑石在经过焙烧或还原后其活性金属的分散性好, 活性金属不易流失, 结构稳定. 因此, 以类水滑石作为前驱体在加氢脱硫领域的应用有好的研究前景.

致谢: 感谢辽宁自然科学基金 (NO. 2013020122) 的支持.

参考文献:

- [1] a. Xu Xin, Lu Rui-juan, Zhao Xiao-fei, *et al.* Fabrication and photocatalytic performance of a $Zn_xCd_{1-x}S$ solid solution prepared by sulfuration of a single layered double hydroxide precursor [J]. *Appl Catal B: Envir*, 2011, **102**(1/2): 147-156.
b. Peng Nan-nan (彭楠楠), Li Ning (李凝), Deng Ming-hai (邓明海), *et al.* Influence of different synthetic methods on the structure and catalytic properties of hydro-talcite-like compounds and their derived mixed oxides(制备方法对 NiCoPrLa 水滑石及其衍生复合氧化物结构及催化性能的影响)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2012, **26**(5): 414-422.
c. Sun Wen (孙雯), Wang Xiao-li (王晓丽), Zhao Zhen-hua (赵振华), *et al.* Selective oxidation of toluene

- to benzyl alcohol catalyzed by F-modified CuNiAl hydrotalcite compounds (F 改性 CuNiAl 水滑石选择性催化氧化甲苯生成苯甲醇) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27**(1): 35–42.
- [2] Wang Qiang, Luo Ji-zhong, Zhong Zi-yi, Borgna A. CO₂ capture by solid adsorbents and their applications: current status and new trends [J]. *Energy Environ Sci*, 2011, **4**: 42–55.
- [3] Wang Qiang, Tay Hui-huang, Ng Desmond Jia Wei, *et al.* The effect of trivalent cations on the performance of Mg-M-CO₃ layered double hydroxides for high-temperature CO₂ capture [J]. *Chem Sus Chem*, 2010, **3**(8): 965–973.
- [4] Wang Qiang, Wu Zhi-huai, Tay Hui-huang, *et al.* High temperature adsorption of CO₂ on Mg-Al hydrotalcite: Effect of the charge compensating anions and the synthesis PH [J]. *Catalysis Today*, 2011, **164**(1): 198–203.
- [5] Millange F, Walton R I, Lei L, O'Hare D. Efficient separation of terephthalate and phthalate anions by selective ion-exchange intercalation in the layered double hydroxide Ca₂Al(OH)₆ · NO₃ · 2H₂O [J]. *Chem Mater*, 2000, **12**(7): 1990–1994.
- [6] Leroux F and Besse J P. Polymer interleaved layered double hydroxide: A new emerging class of nanocomposites [J]. *Chem Mater*, 2001, **13**(10): 3507–3515.
- [7] Evans D G, Duan X. Preparation of layered double hydroxides and their applications as additives in polymers, as precursors to magnetic materials and in biology and medicine [J]. *Chem Commun*, 2006, (5): 485–96.
- [8] Zhao M Q, Zhang Q, Jia X L, *et al.* Hierarchical composites of single/double walled carbon nanotubes interlinked flakes from direct carbon deposition on layered double hydroxides [J]. *Advanced Functional Materials*, 2010, **20**(4): 677–685.
- [9] Zhao M Q, Zhang Q, Jia X L, *et al.* Layered double hydroxides as catalysts for the efficient growth of high quality single-walled carbon nanotubes in a fluidized bed reactor [J]. *Carbon*, 2010, **48**(11): 3260–3270.
- [10] Zhiyong Sun, Lan Jin, Shan He, *et al.* A structured catalyst based on cobalt phthalocyanine/calcined Mg-Al hydrotalcite film for the oxidation of mercaptan [J]. *Green Chem*, 2012, **14**: 1909–1916.
- [11] Chang K S, Lee H J, Park Y S, *et al.* Enhanced performances of N₂O destruction in the presence of CO over the mixed metal oxide catalysts derived from hydrotalcite-type precursors [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2006, **309**(1): 129–138.
- [12] Nikolopoulos A A, Jang B W-L, Spivey J J. Acetone condensation and selective hydrogenation to MIBK on Pd and Pt hydrotalcite-derived Mg-Al mixed oxide catalysts [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2005, **296**(1): 128–136.
- [13] Tichit D, Lurie D, Coq B, *et al.* The aldol condensation of acetaldehyde and heptanal on hydrotalcite-type catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 2003, **219**(1): 167–175.
- [14] a. Cao Guang-wei (曹光伟), Luo Xi-hui (罗锡辉), Liu Zhen-hua (刘振华), *et al.* Preparation and characterization of hydrotreating catalysts I. preparation of Mo-NiP/Al₂O₃ and effect of promoters (加氢处理催化剂的制备和表征 I. MoNiP/Al₂O₃ 催化剂的制备及助剂的作用) [J]. *Chin J Catal* (催化学报), 2001, **2**: 143–147.
- b. Chen Wei-qing (谌伟庆), Huang Yong (黄勇), Shi Qiu-jie (石秋杰). Preparation and hydrodesulfurization performance of Ni-B amorphous alloy catalyst supported by APTS modified SBA-15 [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2012, **26**(2): 148–153.
- c. Guan Yue-ming (关月明), Wu Ping-yi (吴平易), Lan Ling (兰玲), *et al.* Preparation of Ni₂P/SBA-15 catalysts using citrate acid method and its hydrodesulfurization performance (柠檬酸配合法制备 Ni₂P/SBA-15 催化剂及加氢脱硫性能) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2012, **26**(3): 197–203.
- d. Li Huai-lei (李怀雷), Li Qiang (李强), Ding Yong (丁勇), *et al.* Density functional theory studies of alkylthiophene adsorption on a MoS₂ cluster (烷基噻吩在 MoS₂ 团簇上吸附行为的密度泛函理论研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2012, **26**(1): 62–69.
- e. Feng Rui (冯锐), Wang You-he (王有和), Qiao Ke (乔柯), *et al.* The research advance on sulfur transfer in FCC flue gas (催化裂化烟气硫转移剂的研究进展) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2012, **26**(1): 80–88.
- [15] Tsyganok A, Tsunoda T, Hamakawa S, *et al.* Dry reforming of methane over catalysts derived from nickel containing Mg-Al layered double hydroxides [J]. *J Catal*, 2003, **213**(2): 191–203.
- [16] Bao Yu-hong (包玉红), Jia Mei-lin (贾美林), Wang Jiang (王奖), *et al.* The production of Cu-Mg-Al hydrotalcite like compounds and their performance for the synthesis of diaryl ether (Cu-Mg-Al 类水滑石的制备及其对二苯醚合成的催化性能研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27**(6): 548–555.

Synthesis and Performance of Hydro-desulfurization (HDS) Catalyst Ni/Al₂O₃ with Ni-Al Hydrotalcite-like Compounds as Precursors

ZHAO Yuan-yuan¹, DUAN Zhen-wei¹, QI Sheng-jie³, MENG Xiu-hong¹, WANG Jiang¹,
DUAN Lin-hai^{1*}, SONG Li-juan¹, WANG Qiang²

(1. Key Laboratory of Petrochemical Catalysis Science and Technology, Fushun 113001, China;

2. College of Environmental Science and Engineering, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China;

3. KunLun Gas Co. Ltd., PetroChina Company Limited, China)

Abstract: Ni-Al Hydrotalcite-like Compounds (HTLCs) as catalyst precursors with different Ni/Al ratio were prepared by impregnation method. The hydrodesulfurization (HDS) catalysts Ni/Al₂O₃ were synthesized with Ni-Al HTLCs as catalyst precursors and characterized by X-ray Diffraction (XRD), Hydrogen Temperature programmed reduction (H₂-TPR), thermogravimetric (TG) analysis and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR). The catalytic performance of thus synthesized Ni/Al₂O₃ catalysts was evaluated by a 10ml fixed bed at different conditions (temperature, pressure, volume space velocity, H₂/oil ratio). Both XRD and FT-IR results showed that the Ni-Al hydrotalcite-like compounds are successfully synthesized. The strongest peak in the XRD pattern of Ni-Al₂O₃-HT is corresponding to the diffraction angle of (111) crystal surface of Ni metal particles and there are two distinct weight loss processes in the TG curves. The synthesized hydrodesulfurization (HDS) Ni/Al₂O₃ catalysts have good desulfurization performance and the sulfur content in the FCC fuels can be reduced to below 10 ppm (w), suggesting that synthesized hydrodesulfurization (HDS) Ni/Al₂O₃ catalysts may have good prospects in hydrodesulfurization field.

Key words: hydro-desulfurization; catalyst precursors; Ni-Al-HT; Ni-Al₂O₃-HT