

还原条件对柴油加氢脱氮催化剂性能的影响

施岩^{1,2}, 柳璐¹, 王莹光³

(1. 辽宁石油化工大学, 辽宁 抚顺 113001; 2. 中国石油大学(华东), 山东 东营 257061;

3. 中国石油辽河工程有限公司, 辽宁 盘锦 124022)

摘要:采用溶胶凝胶法制备 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 三元复合载体, 并负载磷化钼制得 $\text{MoP/TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 新型加氢脱氮催化剂, 以喹啉为模型化合物, 考察了三元复合载体负载中 Ti/Zr/Si 的不同配比和还原条件对催化剂加氢脱氮性能的影响。原位还原法制备的磷化钼催化剂, 其还原条件对加氢活性影响较大, 确定最佳原位还原条件为: 升温速率 $2\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 还原气流速 $0.06\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, 还原压力为 0.5 MPa , 还原终温为 $600\text{ }^\circ\text{C}$, 此时最佳脱氮率为 97.85% 。

关键词:复合载体; 磷化钼; 加氢脱氮

中图分类号: TQ032

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2010.01.009

0 引言

催化加氢脱氮是目前研究和应用非常广泛的精制技术, 是通过对含氮化合物加氢以降低油品中的氮含量^[1]。在工业加氢催化剂中, 氧化铝是使用最为广泛的催化剂载体。它的优点是孔结构可通过调整制备条件来达到所需要的物性特征, 包括晶形、孔容、比表面、孔分布等。在众多的氧化铝晶型中 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 是使用最多的催化剂载体之一, 其中也包括其改性的或复合型载体。近年来 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 等复合载体以其较高的活性和选择性弥补了单一载体比表面积小和热稳定性差的缺点^[2], 它的特点是孔结构合理适中, 其酸性可在一定范围内通过不同的手段加以调整, 因此是一种颇具理论研究价值和工业应用前景的催化剂载体。本文采用溶胶-凝胶法分别制备了不同配比的 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 三元复合载体, 以钼酸铵和磷酸氢二铵作钼源和磷源, 在固定床反应器上, 以喹啉为模型化合物, 考察催化剂的加氢脱氮性能。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

钛酸四正丁酯, 正硅酸乙酯, 氧氯化锆, 冰乙酸, 无水乙醇, 十六烷基三甲基溴化铵, 钼酸铵, 磷酸氢二铵, 均为分析纯, 国药集团化学试剂有限

公司生产; 电热鼓风干燥箱, 南京实验仪器厂生产; 箱式电阻炉, 沈阳市电炉厂生产; SX-4-10 型马弗炉, 沈阳市电炉厂生产; 气相色谱仪, 上海分析仪器厂生产。

1.2 催化剂制备

采用钛、硅的醇盐以及氧氯化锆作为复合氧化物制备的前驱体, 以无水乙醇作为溶剂, 通过前驱体的水解和醇解形成混合溶胶, 在强烈搅拌条件下, 向溶胶中加入模板剂, 搅拌均匀后静置。溶胶在室温下转化为凝胶, 将凝胶 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 24 h , $500\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 4 h , 冷却后制得三元复合载体。将一定量钼酸铵和磷酸二氢铵配制成溶液, 缓慢均匀滴入复合载体上, 室温浸渍 24 h , $120\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 4 h , $500\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 4 h , 冷却至室温即得负载型催化剂前体。助剂 Co 和 Ni 的负载采用二次浸渍法, 即采用上述方法负载活性组分后, 将焙烧好的催化剂作为母体, 重复上面步骤。根据 Ti/Zr/Si 摩尔配比不同对催化剂分别编号: $\text{MT}_3\text{Zr}_1\text{Si}_4$ 、 $\text{MT}_6\text{Zr}_1\text{Si}_{10}$ 、 $\text{MT}_2\text{Zr}_1\text{Si}_4$ 。

2 结果与讨论

2.1 负载型催化剂的晶型结构

当 Mo 负载量 20% 时, 三种不同摩尔配比的 $\text{MoP/TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 催化剂焙烧后的 XRD 谱图如图 1, 由图中可知, $\theta=43.06^\circ$ 处均有明显的 MoO_3 特征峰, MoO_3 单体晶相的含量明显增加, 物相处于 MoO_3 和 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 共存的状态。

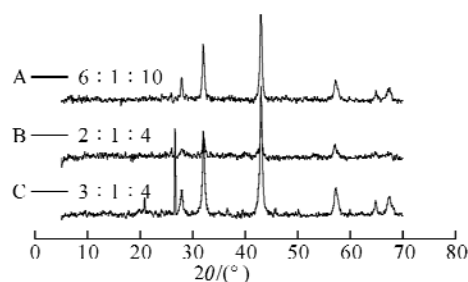


图 1 负载 MoP 后不同摩尔配比的
催化剂的 X 衍射谱图

Fig. 1 XRD of different $n(\text{Ti})/n(\text{Zr})/n(\text{Si})$ mixed support after loading MoP

注: A 为 $n(\text{Ti})/n(\text{Zr})/n(\text{Si})=6:1:10$; B 为 $n(\text{Ti})/n(\text{Zr})/n(\text{Si})=2:1:4$; C 为 $n(\text{Ti})/n(\text{Zr})/n(\text{Si})=3:1:4$.

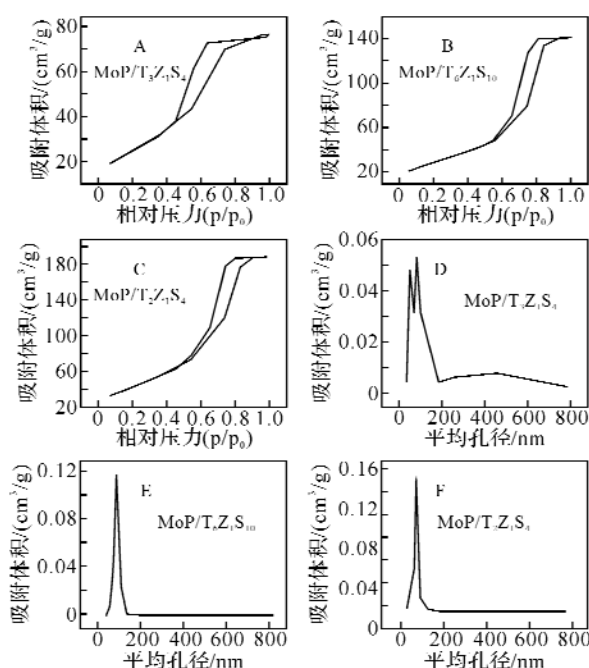


图 2 负载型催化剂的吸附等温线和孔径分布图

Fig. 2 The absorption isotherms and pore diameter distribution of the catalysts

注: A、B、C 分别为 MoP/ Ti_3ZrSi_4 , MoP/ $\text{Ti}_6\text{ZrSi}_{10}$, MoP/ Ti_2ZrSi_4 催化剂的吸附等温线图; D、E、F 分别为 MoP/ Ti_3ZrSi_4 , MoP/ $\text{Ti}_6\text{ZrSi}_{10}$, MoP/ Ti_2ZrSi_4 催化剂的孔径分布图。

2.2 负载型催化剂的比表面积和孔结构测定

图 2 和表 1 分别是负载型催化剂的吸附等温线和孔径分布图和负载型催化剂的比表面积、孔径和孔容。由 N_2 吸附等温线观察, 样品吸附等温

表 1 负载型催化剂的比表面积、孔径和孔容

Table 1 Surface areas, pore diameter and pore volume of the catalysts

样品	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_p/(\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})$	D_{BJH}/nm
M Ti_3ZrSi_4	171.11	0.08	1.90
M $\text{Ti}_6\text{ZrSi}_{10}$	150.45	0.07	1.91
M Ti_2ZrSi_4	120.95	0.07	2.31

线均属 Brunauer 等温线第 IV 类型, 滞后环与毛细凝聚的二次过程密切相关, 其中尤以复合载体样品的吸附等温线最为典型, 多数工业催化剂都呈此类型。负载上活性组分后, TiO_2 - ZrO_2 - SiO_2 复合载体具有较大的比表面积, 有利于提高加氢催化剂的抗硫和砷中毒的能力。

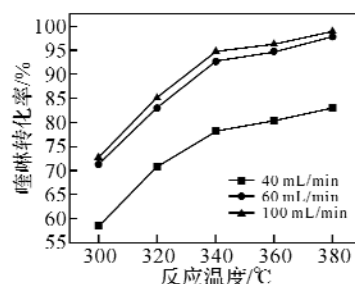


图 3 采用不同还原气流制备 MoP/ TiO_2 - ZrO_2 - SiO_2 的 HDN 反应活性对比

Fig. 3 Comparison of HDN activity over MoP/ TiO_2 - ZrO_2 - SiO_2 catalyst prepared at different flow rates of H_2

2.3 还原条件对加氢脱氮催化剂活性的影响

以喹啉为模型化合物, 在 $\text{Ti}/\text{Zr}/\text{Si}$ 摩尔比为 6:1:10 的三元复合载体上负载磷化钼制成催化剂, 在 300~380 °C、3 MPa、2 h⁻¹ 及氢油比 500 的条件下考察不同还原条件对加氢脱氮活性的影响。

2.3.1 氢气流量 图 3 为不同还原氢气流量对 MoP/ TiO_2 - ZrO_2 - SiO_2 催化剂的 HDN 反应活性的影响。考察的氢气流量分别为 40、60、0.1 L/min。

Arnoldy^[3]在对 MoO_3 和 MoO_2 的研究中认为, 还原形成的 H_2O 在多孔 MoO_2 中的扩散将比在气相中慢, 从而在 MoO_2 颗粒中积聚, 水蒸气压力升高, 进而抑制 Mo^{4+} 进一步还原为低价 Mo。在一定床层截面积和空隙率下, 提高 H_2 流量会提高其表面线速度, 有利于将生成的 H_2O 带离反应区, 因而有利于 MoP 晶体的形成。由图可知, 随着 H_2 流量的增加, MoP/ TiO_2 - ZrO_2 - SiO_2 催化剂的 HDN 的活性均有所提高。但当 H_2 流量增至一定值时, HDN 活性均不再提高。这是因为磷化物遇 H_2O 会发生剧烈氧化反应, 而用 H_2 还原制备磷化物的反应产物之一却是 H_2O 。因此, 必须使生成的 H_2O 迅速离开制备的磷化物, 才能制得结构完整的磷化物催化剂, 否则极易发生可逆反应而破坏磷化物结构。在一定床层截面积和空隙率下, 提高氢气流量会提高其表面线速度, 有利于将生成的水带离反应区, 因而可促进 MoP 晶体的形成^[4]。

2.3.2 升温速率 图 4 为原位还原时不同升温

速率对 $\text{MoP}/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 催化剂 HDN 反应活性的影响。考察的还原升温速率分别为 2、5、10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 。由图可知,当升温速率为 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 时制备的催化剂 HDN 活性较低,而当升温速率小于 5 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 时,升温速率对 HDN 活性影响较小。结果意味着可能低温还原过程中生成的水较少,能够及时离开催化剂表面,从而有利于 MoP 的生成,活性较高。而升温速率较高时,反应生成的水较多,不能及时离开磷化物表面,不利于生成结构完整的磷化物晶体^[5],导致活性较低。

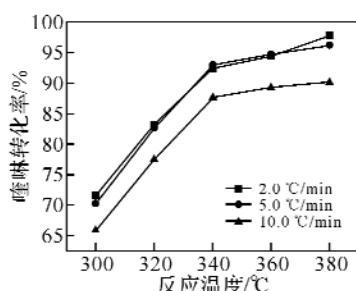


图 4 不同还原升温速率制备的 $\text{MoP}/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ HDN 时的活性对比

Fig. 4 Comparison of HDN activity over $\text{MoP}/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ catalysts prepared at different heating rates

2.3.3 还原终温 图 5 为不同还原终温对 $\text{MoP}/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 催化剂 HDN 活性的影响。考察的还原终温分别为 550、600、650 $^\circ\text{C}$ 。

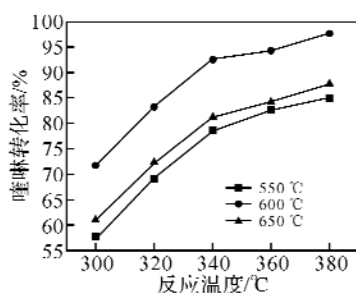


图 5 不同还原终温制备的 $\text{MoP}/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ HDN 时的活性对比

Fig. 5 Comparison of HDN activity over $\text{MoP}/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ catalysts prepared at different final reduction temperature

由图可知,还原温度为 550 $^\circ\text{C}$ 时,随着磷化钼活性相的开始生成,催化剂的加氢脱氮逐渐升高;还原温度为 600 $^\circ\text{C}$ 时催化剂的活性达到最高值;进一步升高还原温度 650 $^\circ\text{C}$ 时则催化剂的活性下降,但是催化剂的活性在不同的反应温度下表现出相同的规律性。550 $^\circ\text{C}$ 和 650 $^\circ\text{C}$ 还原制得的催化剂活性较低,600 $^\circ\text{C}$ 的活性最佳。这是因为较低温度下还原制得的催化剂可能还原不完全,而温度高时有可能导致 MoP 晶体被烧结,致使活性降

低。此外,还原活化温度过高也可能造成部分磷化钼催化剂的团聚^[6],使颗粒增大,导致活性不高。因此最佳还原终温为 600 $^\circ\text{C}$ 。

2.3.4 还原压力 图 6 为不同还原压力下对 $\text{MoP}/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 催化剂 HDN 活性的影响。考察的还原压力分别为 0.2、0.5、1.0 MPa。

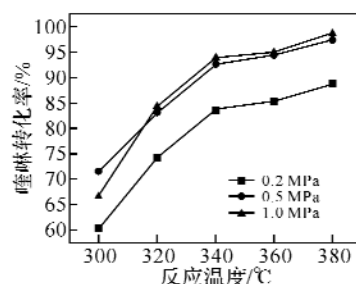


图 6 不同还原压力下制备的 $\text{MoP}/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ HDN 时的活性对比

Fig. 6 Comparison of HDN activity over $\text{MoP}/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ catalysts prepared at different reduction pressure

由图可知,随着还原压力的提高,所制备的催化剂的加氢脱氮活性提高。但是,还原反应压力高于 0.5 MPa 时活性差别变小。这是因为还原压力提高时,反应物(H_2)的分压提高,而有害产物水的分压降低,因而有利于提高催化剂的反应活性。原位还原法制备的磷化钼催化剂,原位还原条件对加氢活性有较大影响,确定最佳原位还原条件为:升温速率 2 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,还原气流速 0.06 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$,还原压力为 0.5 MPa,还原终温为 600 $^\circ\text{C}$ 。

2.4 二元复合载体与三元复合载体的加氢脱氮活性比较

采用溶胶凝胶法制备摩尔比分别为 2:1 和 4:1 二元复合载体催化剂 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ (分别表示为 T_2Z , T_4Z),将制备好的二元复合载体催化剂和三元复合载体催化剂 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ (其摩尔比为 6:1:10),在最佳还原条件下恒温 4 h,然后降至

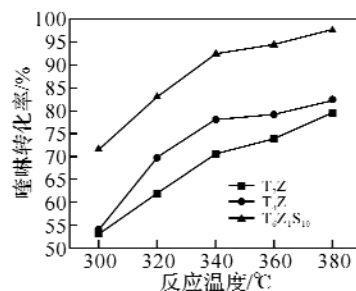


图 7 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 与 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 复合载体的加氢脱氮活性对比

Fig. 7 The comparison of the denitrogenation activity of the $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ and $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$

反应温度,即时用于反应.在空速 2 h^{-1} ,氢油比 500,压力 3.0 MPa 的条件下分别进行加氢脱氮反应,考察了不同元的复合载体催化剂的加氢脱氮性能影响. $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 与 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 载体的加氢脱氮活性比较如图 7.

由图可知,二元和三元复合载体催化剂的加氢脱氮性能都是随反应温度的变化呈现出一定规律;即随温度升高,催化剂活性逐渐增强,且脱氮活性随温度的逐渐升高而呈缓慢上升的趋势,380 $^{\circ}\text{C}$ 时,均出现最大值.此时, $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 催化剂较 T_2Z , T_4Z 催化剂的加氢脱氮活性分别提高了 18.23% 和 15.58%. 由数据可知,三元复合载体的脱氮转化率相对二元复合载体有显著提高,这是因为三元复合载体具有较高比表面,为获得较高的金属分散度提供了必要条件,同时,具有较适中的孔道且分布均匀,有利于稠环含氮、芳烃化合物的孔内分散.因此,三元复合载体比二元复合载体优越.

3 结 语

采用溶胶-凝胶法制备不同摩尔配比的三元复合氧化物载体 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$,样品的 XRD 衍射峰中锐钛矿特征峰宽而尖锐,趋于完善.制得的三元复合氧化物载体均具有较大的比表面积和孔径、孔容结构.其中 $\text{T}_6\text{Z}_1\text{S}_{10}$ 复合载体的比表面和孔结构最为

理想.摩尔配比不同对加氢脱氮催化剂的活性影响不同,在相同的还原和反应条件下, Ti/Zr/Si 摩尔比为 6:1:10 复合载体的加氢脱氮效果最佳.原位还原法制备磷化钼催化剂,其还原条件对加氢活性影响较大,确定最佳原位还原条件为:升温速率 $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,还原气流速 $0.06\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$,还原压力为 0.5 MPa,还原终温为 600 $^{\circ}\text{C}$.

参考文献:

- [1] 李鑫,王安杰,鲁墨弘,等.加氢脱氮反应与加氢脱氮催化剂的研究进展[J].化工进展,2003,22(6):538-588.
- [2] Chu Yong Jun, Wei Zhao Bin, Yang Shu Wu, et al. $\text{NiMoNx}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst for HDN of pyridine [J]. Applied Catalysis A: General, 1999, 176: 17-26.
- [3] Arnoldy P, Jonge J C, Moulijn J A. Temperature-programmed reduction of MoO_3 and MoO_5 [J]. J Phys Chem, 1985, 89(21): 4517-4526.
- [4] 郭景森,王安杰,李翔,等.负载型磷化钼的原位还原制备及其加氢脱硫反应活性[J].石油学报,2006,22(1):15-21.
- [5] Zuzaniuk V, Prins R. Synthesis and characterization of silica-supported transition-metal phosphides as HDN catalysts[J]. J Catal, 2003, 219(1): 85-96.
- [6] Clark P A, Oyama S T. Alumina-supported molybdenum phosphide hydroprocessing catalysts [J]. Journal of Catalysis, 2003, 218: 78-87.

Effect on reduction condition of new catalysts for the diesel for hydrodenitrogenation activity

SHI Yan^{1,2}, LIU Lu¹, WANG Ying-guang³

(1. Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China; 2. China University of Petroleum, Dongying 257061, China;

3. CNPC Liaohe Contracting & Engineering Corporation, Panjin 100223, China)

Abstract: Prepared a new kind of hydrodenitrogenation catalysts which using the $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ complex oxide as the mixed oxide supports by sol-gel method. Mixed oxide supported molybdenum phosphides were prepared by an in-situ reduction method. The hydrodenitrogenation activities of the catalysts were tested on a model compound of quinoline, we compared the capacity of HDN using the $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ complex oxide and we also reviewed the effect of the favorable condition of the in situ reduction on HDN performance. The experimental results confirmed that composite carrier $\text{T}_6\text{Z}_1\text{S}_{10}$ catalytic properties of catalysts for the best, not only show high hydrodenitrogenation activity, but also has an excellent performance at low temperature activity. The optimal condition of the in situ reduction were as follows: H_2 flow rate of 60 mL/min, heating rate of $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, reduction temperature of 600 $^{\circ}\text{C}$, pressure of 0.5 MPa, the catalyst has the excellent HDN capacity of 97.85% for quinoline.

Key words: composite carrier; molybdenum phosphide; hydrodenitrogenation

本文编辑:张 瑞