

文章编号: 1673- 9620 (2007) 02- 0007- 04

焙烧温度对超细镍催化剂加氢脱芳活性的影响^x

于 艇, 林西平, 邬国英, 张海荣

(江苏工业学院 江苏省精细石油化工重点实验室, 江苏 常州 213164)

摘要: 对原位溶胶- 凝胶法制备的 NiO- MoO₃/SiO₂- TiO₂ 超细镍催化剂前体进行一组温度的焙烧及预处理, 得到各温度条件下焙烧对该催化剂性能影响的数据。催化剂的加氢活性在程序升温还原法 (TPR) 研究与在航空煤油加氢脱芳烃实验中所得结果是一致的, 即焙烧温度为 480 e 和 600 e 的催化剂加氢活性相对较高, 在此温度区间或过高温下焙烧得到的催化剂加氢活性相对较低。

关键词: 原位溶胶- 凝胶法; 加氢脱芳; 程序升温还原; 焙烧

中图分类号: O 643136; TQ 42618

文献标识码: A

Effect of Calcination Temperature on Performance of Ultrafine Nickel Catalyst for Hydrodearomatics

YU Ting, LIN Xi- ping, WU Guo- ying, ZHANG Hai- rong

(Jiangsu Key Laboratory of Fine Petrochemical Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Ultrafine nickel hydrogenation catalyst NiO- MoO₃/SiO₂- TiO₂ was prepared by in- situ sol- gel method, and the influence of process conditions on catalysts performance was studied. Temperature programmed reduction (TPR) technique was used for studying ultrafine nickel hydrogenation catalyst NiO- MoO₃/SiO₂- TiO₂ in this system. It was observed that the reduction behavior of catalysts was dependent on the calcination temperature of their precursors, and the higher ability of hydrogen uptakes has been obtained in the pretreatment of them at 480 e and 600 e. The results of TPR analysis were consistent with the evaluation of catalytic activity in the hydrodearomatics of jet fuel.

Key words: in- situ sol- gel method; hydrodearomatics; TPR; calcination

工业上加氢反应常用的催化剂是 Pd/C 和 Raney Ni, 考虑到 Pd/C 价格昂贵, 而 Raney Ni 的制备又比较麻烦, 江苏工业学院通过研究证实了采用原位溶胶- 凝胶法制备的超细镍催化剂可以获得较好的催化加氢性能, 并已经进行了工业实用试验^[1,2]。

在采用原位溶胶- 凝胶法制备超细镍催化剂过程中, 浸渍、干燥、焙烧过程是决定催化剂催化活性的关键步骤^[3,4]。原位溶胶- 凝胶法制备的 NiO - MoO₃/SiO₂- TiO₂ 超细镍催化剂的催化过程是一个多相催化的过程, 也是一个极其复杂的表面物理化学过程, 这个过程的主要参与者是催化剂和反

^x 收稿日期: 2007- 03- 26

基金资助: 中国石油化工集团总公司资助项目 (X599021, 103105); 江苏省高技术研究计划项目 (BG2002011)

作者简介: 于艇 (1980-), 男, 辽宁朝阳人, 硕士生; 联系人: 林西平。

应分子，分子在催化剂表面发生催化反应经历很多步骤^[5]。程序升温还原法 (TPR) 具有灵敏度高的特点，能检测出只消耗 10^{-8} molH_2 的还原反应^[6]。实验采用的是一组在不同温度下焙烧过的原位溶胶-凝胶法制备的 NiO- MoO₃/SiO₂- TiO₂ 超细镍催化剂，在经器外还原预处理后通过 TPR 方法记录其在等速升温还原过程中氢气浓度的变化情况，以此来确定混合的氧化物在该过程中发生的化学反应，并通过航空煤油加氢实验来对比证实。

1 实验部分

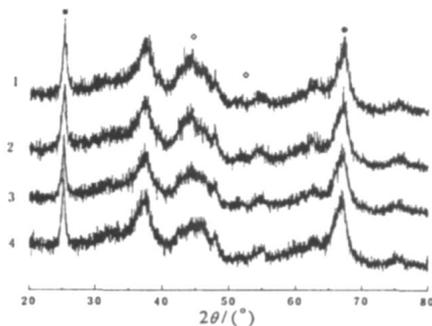
1.1 催化剂的制备及预处理

1.1.1 催化剂的制备

先将钛酸丁酯和硝酸镍的醇-水溶液在室温条件下混合均匀，再将用原位溶胶-凝胶法制备的 NiO- TiO₂- SO₂ 前体与铝胶粘合挤条成型的载体^[1]放在上述溶液中浸渍，使 NiO- TiO₂ 再次涂覆在载体表面。浸渍完全后，沥干，在 100 e 条件下干燥、500 e 空气氛围下焙烧，即可制得镍钛系列催化剂，通过改变溶液的浓度和浸涂次数可以控制金属的负载量。将上述催化剂在含有计算量的钼盐和镍盐的溶液中浸渍、干燥，取 4 份质量为 200 g 的干燥固体分别在 480、550、600、650 e 条件下焙烧，制得 4 个 NiO- MoO₃/SiO₂- TiO₂ 催化剂样品。

用 D/max2500PC X-射线粉末衍射仪 (Rigaku JAPAN) 进行物相及晶体结构分析，见图 1、图 2；用 Vista Axial 等离子体发射光谱仪 (Varian. Inc. U. S. A) 进行金属元素含量分析，见表 1；用 ASAP-2010C 吸附仪 (Micromeritics U. S. A.)，氮气为吸附质，测定比表

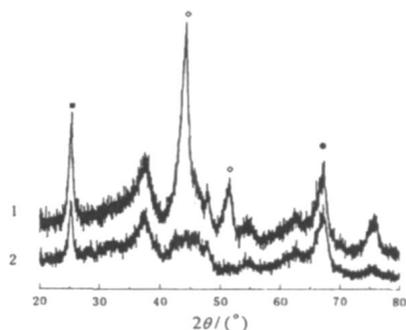
面积、孔体积与孔径分布，见表 2。



u - 21- 1272> Anatase, syn- TiO₂; r - 04- 0850> Nickel, syn- Ni; p - Al₂O₃; 1- 480 e ; 2- 550 e ; 3- 600 e ; 4- 650 e

图 1 NiO- MoO₃/SiO₂- TiO₂ 催化剂的 XRD 图

Fig1 X- ray diffraction results of NiO- MoO₃/SiO₂- TiO₂ catalysts



u - 21- 1272> Anatase, syn- TiO₂; r - 04- 0850> Nickel, syn- Ni; p - Al₂O₃; 1- 有 Ni 晶体存在的催化剂; 2- NiO- MoO₃/SiO₂- TiO₂ 催化剂

图 2 XRD 对比图

Fig2 Comparing of X- ray diffraction results

表 1 NiO- MoO₃/SiO₂- TiO₂ 催化剂的组成

Table 1 Composition of NiO- MoO₃/SiO₂- TiO₂ catalysts

X (MoO ₃) / %	X (NiO) / %	X (TiO ₂) / %
21.90	121.82	71.34

表 2 NiO- MoO₃/SiO₂- TiO₂ 催化剂的结构特征

Table 2 Structural properties of NiO- MoO₃/SiO₂- TiO₂ catalysts

t (样品) / e	S/ (m ² g ⁻¹)				V/ (cm ³ g ⁻¹)			D/ nm	
	单点	BET	微孔	BJH	单点	微孔	BJH	平均	BET
480	1241.9	1281.8	151.53	1441.9	01.285.3	01.005.9	01.299.8	81.86	81.28
550	1181.8	1221.6	151.10	1411.8	01.288.5	01.005.8	01.297.0	91.41	81.38
600	1181.4	1221.4	121.28	1471.4	01.295.0	01.004.5	01.313.8	91.64	81.51
650	1241.9	1291.4	121.38	1471.5	01.266.1	01.004.3	01.339.1	81.22	91.19

图 1 中，从谱线 1 到谱线 4，依次是经一次预处理过的 480、550、600、650 e 4 个温度焙烧制备的 NiO- MoO₃/SiO₂- TiO₂ 超细镍催化剂的 XRD 谱线，图 2 中的谱线 1 是具有明显金属镍晶体存在的催化剂的 XRD 谱线，谱线 2 是 480 e 焙烧制备的 NiO- MoO₃/SiO₂- TiO₂ 超细镍催化剂的

XRD 谱线。在图 2 中的相应角度进行比较，发现谱线 2 的晶体镍的衍射峰均强烈的宽化，这可以解释为在此条件下，体系中 NiO 已经被还原成金属镍，金属镍是以无定形的形式存在的^[7]。与标准的 NiO 出峰位置比较^[8]，无明显的 NiO 峰形，而且也无明显的晶体镍峰，说明 NiO- MoO₃/SiO₂-

TiO₂ 催化剂在催化加氢反应过程中应是以超细镍金属形式进行反应的。

11112 催化剂的预处理

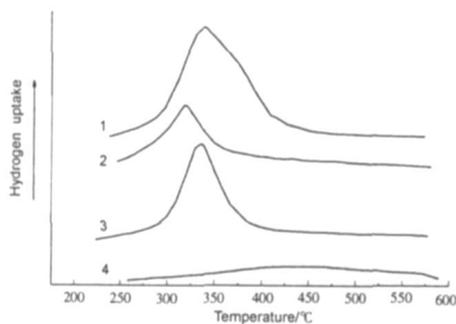
¹ 催化剂的一次还原处理: 采用反应器外还原的方法, 催化剂经破碎取 40~60 目筛分在 580 e、H₂ 条件下由氧化态被还原为金属态, 金属催化剂活性较高, 还原完毕后在 N₂ 保护下完成钝化。

° 催化剂的二次还原处理: 称取一次还原处理过的催化剂 8 mL 装填在航空煤油加氢脱芳烃的中压固定床微量反应装置的反应器中, 采用程序升温方法在 300 e、H₂ 条件下进行还原。还原完毕后, 降温到 180 e, 即可进行航空煤油的加氢脱芳烃反应。

112 催化剂的物化性质表征

11211 程序升温还原 (TPR) 测定

取经过一次还原预处理的 NiO- MoO₃/ SiO₂- TiO₂ 催化剂在自制的程序升温还原 (TPR) 系统中进行测定, 综合考虑了再吸附和内扩散等因素对实验的影响^[9], 研磨催化剂, 取其中 60~80 目筛分 0.1050 g 与相同目数的石英砂混合均匀, 在系统的固定床反应器中于 300 e 条件下进行脱附预处理。采用的 N₂ 气速为 40 mL/min, 预处理时间 1 h, 然后降温至 80 e, 切换成 H₂/N₂ 混合气 (U(H₂) = 10%)。待系统中的热导池检测器达到稳定后进行程序升温还原, 升温速率为 10 e/min, 同时记录温度与还原气的变化情况, 见图 3。



1- 480 e; 2- 550 e; 3- 600 e; 4- 650 e

图 3 NiO- MoO₃/ SiO₂- TiO₂ 催化剂的 TPR 谱图

Fig 3 TPR results of NiO- MoO₃/ SiO₂- TiO₂ catalysts

在图 3 中, 4 个催化剂的耗氢峰分别出现在还原温度为 339、319、337、427~467 e, 焙烧温度为 480 e 和 600 e 的催化剂, 其最高还原温度 (t_m) 接近, 耗氢峰面积均较大, 检测信号值均较高, 它们的 t_m 为 339 e 和 337 e, 与 NiO 粉末的 t_m 为 35419 e 的比肩峰较接近^[9]。其原因可能是合适的焙烧温度使 Mo 助剂降低了催化剂中 NiO 的还原温度, 生成的脱氢活性组分与载体之间的相互

作用较强, 分散性和细密性较好。600 e 焙烧的催化剂比 550 e 焙烧的催化剂的耗氢峰的强度增加, 相应的催化剂的还原能力应该增强, 而 650 e 焙烧的催化剂的耗氢峰峰形却比较弥散。

113 催化剂的评价

11311 航空煤油的加氢脱芳烃实验

航空煤油催化加氢过程在中压固定床微量反应装置上进行, 使用 <12 mm @115 mm 的不锈钢反应管, 用 2ZB- 1L10 双柱塞微量计量泵恒流进料, 催化剂取经一次预处理过的 40~60 目筛分, 装填量 8 mL。催化剂在使用前进行升温还原, 即二次预处理。预处理结束后, 航空煤油的加氢反应条件为: 温度 180 e, 压力 115 MPa, LHSV 210 h⁻¹, 氢油体积比 500B1。

11312 航空煤油中芳烃的分析

选用南京炼油厂提供的精制脱硫航空煤油 (20 e 时密度为 0.1783 g/cm³, n_d²⁰ = 1.14366, 硫含量 [31.0 Lg#g⁻¹, 馏程 150~256 e) 作为加氢原料, 内含芳烃 15%, 环烷烃 34.10%, 链烷烃 52.134%, 有较重的气味^[10]。

加氢反应后芳烃检测方法采用紫外吸收光谱法, 引用 UOP- 75 标准, 利用烷基苯 B 谱带的特征精细结构 270 nm 及稠环芳烃母体的吸收带 285 nm 处的吸光值, 参照 API (美国石油学会) 数据为标准, 测得芳烃的浓度变化, 见图 4。

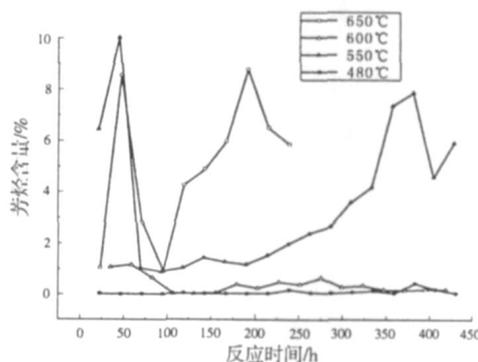


图 4 煤油加氢脱芳烃实验

Fig 4 Hydrodearomatics tests of jet oil

2 结果与讨论

在图 4 中, 480 e 和 600 e 焙烧的催化剂可将精制脱硫航空煤油中的芳烃质量分数由 15% 降低到 0.12% 左右, 并且可以保持 430 h, 而 550 e 和 650 e 焙烧的催化剂效果最好时只能将航空煤油中的芳烃质量分数由 15% 降低到 0.19% 左右, 而且稳定时间不长。

将 4 个温度焙烧的 NiO- MoO₃/SiO₂- TiO₂ 超细镍催化剂在航空煤油加氢实验中的脱芳活性和稳定性的表现情况与它们在前面 TPR 测定的耗氢峰峰面积做一比较, 可以发现 480 e 和 600 e 焙烧的两个催化剂的耗氢峰峰面积均较大, 它们反映出的加氢脱芳活性和稳定性均比较好, 而 550 e 和 650 e 焙烧的催化剂的耗氢峰峰面积则相对较小, 其加氢脱芳活性和稳定性均比较差。

对于 Al₂O₃ 负载型的纳米金属催化剂, 随着温度的升高, 转化率会有一个最低值^[1], 这是由于 Al₂O₃ 的存在引起热容量的变化, 使激活催化剂中 Ni 活性中心所需的能量增加。因此, 实验中除 480 e 焙烧催化剂的加氢脱芳活性较好外, 在经过 550 e 焙烧的催化剂的活性较低后, 随着制备催化剂的焙烧温度继续升高, 600 e 焙烧的催化剂在加氢脱芳活性方面又有所提高, 这可能是随着温度的继续升高, NiO- MoO₃/SiO₂- TiO₂ 超细镍催化剂中超细 Ni 活性组元被激活, 表面活性中心数目增加, 所以呈现出较高的加氢脱芳活性。

参考文献:

[1] 林西平, 邬国英, 魏科年, 等 1 用原位溶胶- 凝胶法制备的

NiO- TiO₂/ZSM- 5 催化剂的喷气燃料加氢脱芳性能的研究 [J] 1 石油炼制与化工, 2005, 36 (11): 5- 10.

- [2] 朱毅青, 林西平, 王占华, 等 1 溶胶- 凝胶法镍基催化剂的研究 [J] 1 分子催化, 2000, 14 (3): 184- 190.
- [3] Marina A. Ermakova, Dmitry Yu. Ermakov. High- loaded nickel- silica catalysts for hydrogenation, prepared by sol- gel Route: structure and catalytic behavior [J]. Applied Catal A: General, 2003, (245): 277- 288.
- [4] Sui- Wen Ho, Chih- Yang Chu, Shih- Guan Chen. Effect of Thermal Treatment on the Nickel State and CO Hydrogenation Activity of Titania- Supported Nickel Catalysts [J]. Journal of Catalysis, 1998, (178): 34- 48.
- [5] 杨锡尧 1 程序升温分析技术 [J] 1 石油化工, 2001, 30 (12): 952- 959.
- [6] Nicholas W H, Stephen J G, Alan J. Temperature programmed reduction [J]. Catal Rev- Sci Eng, 1982, 24 (2): 233- 309.
- [7] 张幸红, 赫晓东, 韩杰才, 等 1 Ni 含量对 SHS 法合成 TiC- Ni 基金属陶瓷的影响 [J] 1 复合材料学报, 1999, 16 (4): 24 - 29.
- [8] 杨建湘, 李朝晖, 高德淑, 等 1 纳米氧化镍的制备及表征 [J] 1 精细化工中间体, 2003, 33 (6): 53- 55.
- [9] 林西平, 邬国英, 周永生, 等 1 Mo 在 NiO/ Al₂O₃- TiO₂ 催化剂中助催化作用的研究 [J] 1 江苏工业学院学报, 2005, 17 (4): 1- 5.
- [10] 王月霞, 季根忠, 沙淳清 1 煤油气味与族组成关系研究 [J] 1 天然气与石油化工, 2001, 2 (19): 11- 13.
- [11] 张志焜, 崔作林 1 纳米技术与纳米材料 [M] 1 北京: 国防工业出版社, 2000 179- 181.