

NiO 或 NiSO₄ 改性的纳米 HZSM-5 催化剂的加氢脱硫活性

王文寿, 郭洪臣, 刘海鸥, 王祥生

(大连理工大学化工学院催化化学与工程系, 精细化工国家重点实验室, 辽宁大连 116012)

摘要: 研究了纳米 HZSM-5 及其用不同镍化合物改性的催化剂的脱硫活性。结果表明, 对全馏分催化裂化汽油脱硫, NiSO₄ 改性比 NiO 改性的催化剂有更好的脱硫活性稳定性。通过催化剂吸附吡啶前后的傅里叶变换红外光谱、氨程序升温脱附和微分热重分析等表征结果发现, NiSO₄ 中的 SO₄²⁻ 与催化剂中的 Al₂O₃ 之间存在着较强的相互作用; 这种相互作用可以产生类似于超强酸的酸性质, 大大提高了催化剂路易斯酸中心的数量和强度, 从而提高了催化剂催化脱硫活性的稳定性。

关键词: 全馏分催化裂化汽油; 加氢脱硫; HZSM-5 分子筛; 硫酸镍; 乙酸镍; 硝酸镍

中图分类号: O643/TQ53 文献标识码: A

Hydrodesulfurization Activity of Nano-sized HZSM-5 Catalyst Modified by NiO or NiSO₄

WANG Wenshou, GUO Hongchen, LIU Hai 'ou, WANG Xiangsheng*

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, Department of Catalytic Chemistry and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116012, Liaoning, China)

Abstract: The hydrodesulfurization (HDS) activity of nano-sized HZSM-5 catalyst modified by different nickel species was measured with full-range FCC gasoline as feedstock. The results indicated that the nano-sized HZSM-5 catalyst modified by NiSO₄ showed more stable HDS activity than the nano-sized HZSM-5 catalyst modified by NiO. The characterization of FT-IR spectra before and after pyridine adsorption, ammonium temperature-programmed desorption, and differential thermogravimetry showed that there was a strong interaction between SO₄²⁻ and Al₂O₃ in the catalyst modified by NiSO₄. The interaction increased both the amount and the strength of acid sites by creating a kind of acidity, being like super acid.

Key words: full-range fluid catalytic cracking gasoline; hydrodesulfurization; HZSM-5 zeolite; nickel sulfate; nickel acetate; nickel nitrate

随着环保要求的不断提高, 世界范围内的燃油标准的制定越来越严格, 汽油的清洁化已成为人们追求的目标^[1]。我国 80% 以上的成品汽油来自催化裂化(FCC)汽油, 而 FCC 汽油高烯烃含量、高硫含量的特点使得我国汽油的整体质量远落后于发达国家^[2]。如何有效降低 FCC 汽油中的烯烃含量和硫含量成为目前我国亟待解决的问题。

HZSM-5 分子筛由于具有较高的催化芳构化、异构化和烷基化能力而得到广泛的研究和应

用^[3-5]。在催化甲醇转化、乙烯齐聚和芳构化反应中, 纳米 HZSM-5 表现出比微米 HZSM-5 更高的催化活性、更低的积炭速率和更高的容炭量等特性^[4, 6, 7]。有关纳米 HZSM-5 分子筛上芳构化性能的研究已有报道^[7, 8], 但有关纳米 HZSM-5 分子筛的催化脱硫性能的研究不多^[9]。

镍通常用作加氢催化剂或加氢催化助剂而广泛应用于脱硫反应中。但在传统的镍基脱硫催化中都是将 NiO 负载到载体上^[10]。本文用不同的镍盐对

HZSM-5 分子筛进行改性制成了 Ni/HZSM-5 催化剂,考察了镍物种的存在状态对催化剂脱硫活性的影响.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

纳米 NaZSM-5(100 nm)分子筛原粉的制备参照文献[11]进行. NaZSM-5 经过焙烧除去有机胺后,与 Al_2O_3 按照 4:1(干基质量比)的比例混合均匀,以 HNO_3 溶液($w = 10\%$)为粘结剂挤条成型,晾干,110 $^\circ\text{C}$ 下干燥,然后程序升温至 540 $^\circ\text{C}$ 焙烧 4 h,并在 80 $^\circ\text{C}$ 下用 NH_4NO_3 溶液(0.4 mol/L)交换 2 次,经干燥、焙烧后即得到纳米 HZSM-5 催化剂. 以 NiSO_4 , $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ 和 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 作为镍源,通过浸渍法制备了 2.4% Ni/HZSM-5 催化剂样品(分别标记为 Ni/HZSM-5(S), Ni/HZSM-5(A)和 Ni/HZSM-5(N)). 同时,用 NiSO_4 和 $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ 制备了不同镍含量的催化剂样品,以考察镍含量对催化剂脱硫性能的影响. 为了说明 NiSO_4 与载体之间的相互作用,将 NiSO_4 负载到纳米 HZSM-5 原粉、 Al_2O_3 和 SiO_2 上,并对这些催化剂进行了部分表征.

1.2 催化剂的表征

分子筛的形貌在日本 Jeol 公司 JSM-6700F 型扫描电子显微镜上进行观测. 催化剂的结构表征在日本 Ricoh 公司 D/max 2400 型 X 射线衍射仪上测定. 催化剂的比表面积和孔体积用氮气吸附在美国 Quantachrome 公司 AUTOSORB-1 型物理吸附仪上测定. 催化剂的镍含量在德国 Bruker 公司 SRS-3400 型 X 射线荧光光谱仪上测定. 催化剂的酸量用氨程序升温脱附法在美国 Quantachrome 公司 CHEMBET-3000 型化学吸附仪上进行;样品预先用热脱附法净化,120 $^\circ\text{C}$ 下吸附 NH_3 ,在高纯氮气流(40 ml/min)中以 32 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率脱附. 催化剂的酸性质采用吡啶吸附法在德国 Bruker 公司 EQUINOX 55 型傅里叶变换红外光谱仪上测定(仪器的分辨率优于 0.5 cm^{-1}). 催化剂的微分热重分析在瑞士 Mettler-Toledo 公司 TGA/SDTA851^e 型热重分析仪上进行(以 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率从室温升到 1000 $^\circ\text{C}$).

1.3 催化剂的评价

催化剂的评价在连续进料的小型固定床反应器上进行. 不锈钢反应管的内径为 18 mm,以全馏分 FCC 汽油为原料考察催化剂的脱硫活性及稳定性.

全馏分 FCC 汽油各组分的质量分数为:烯烃 28.8%,烷烃 25.3%,环烷烃 5.5%,芳烃 40.2%,硫 640 $\mu\text{g}/\text{g}$. 硫含量采用 ZWK 2001 型微机硫氯分析仪进行分析.

2 结果与讨论

2.1 Ni/HZSM-5 催化剂的表征结果

图 1 为纳米 NaZSM-5 分子筛的扫描电镜照片. 可以看出,NaZSM-5 分子筛的晶粒尺寸绝大部分在 100 nm 以下. 这表明所用 NaZSM-5 分子筛确属纳米分子筛.

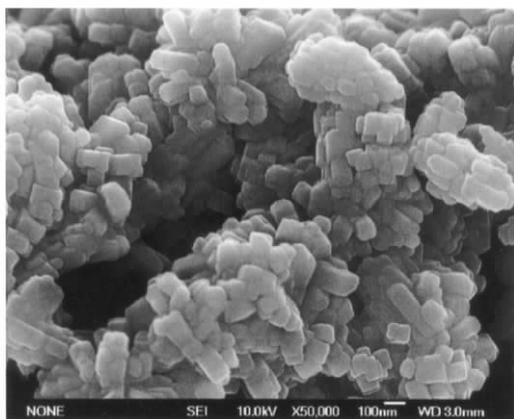


图 1 纳米 NaZSM-5 分子筛扫描电镜照片
Fig 1 SEM image of nano-sized NaZSM-5 zeolite

图 2 为纳米 HZSM-5 和不同 Ni/HZSM-5 催化剂样品的 XRD 谱. 在 540 $^\circ\text{C}$ 下焙烧后, $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ 和 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 转化成 NiO ,而 NiSO_4 仍然以 NiSO_4 的

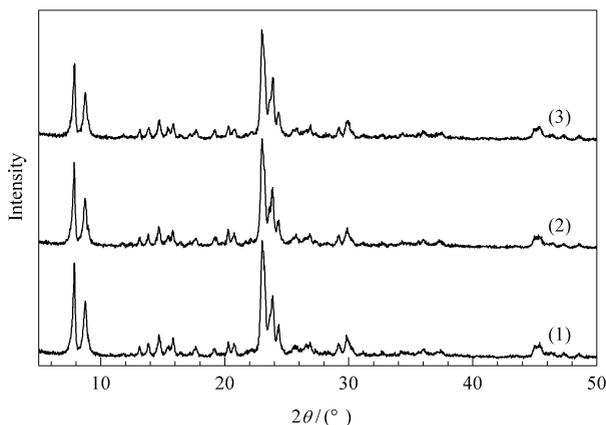


图 2 纳米 HZSM-5 和不同 Ni/HZSM-5 催化剂样品的 XRD 谱
Fig 2 XRD patterns of nano-sized HZSM-5 and different Ni/HZSM-5 samples
(1) HZSM-5, (2) Ni/HZSM-5(S), (3) Ni/HZSM-5(A)
(The S or A after Ni/HZSM-5 means that the catalyst was modified by NiSO_4 or $\text{Ni}(\text{Ac})_2$.)

形态存在。但是,各催化剂样品的 XRD 谱中并没有发现 NiO 或 NiSO₄ 的特征峰。这说明镍物种高度分散在纳米 HZSM-5 催化剂的表面。不过,纳米 HZSM-5 经过改性后,其特征峰强度有所减弱(参见表 1)。这可能是由于所负载的镍物种的干扰引起的。由于纳米 HZSM-5 分子筛具有良好的水热稳定性,在改性过程中不会发生骨架塌陷现象,结晶度可保持完好。

尽管镍物种高度分散在催化剂的表面,仍对催化剂的比表面积和孔体积产生一定的影响(参见表 1)。由于焙烧后 NiSO₄ 仍然以 NiSO₄ 分子的形式存在,其分子体积远大于焙烧后 Ni(Ac)₂ 生成的 NiO 分子体积,在镍含量基本相同的情况下,导致 NiSO₄ 改性的催化剂的比表面积和孔体积减少的幅度较大(参见表 1)。

图 3 为纳米 HZSM-5 和不同 Ni/HZSM-5 催化剂样品的 NH₃-TPD 谱。可以看出,各样品中有两类酸中心:一类是弱酸(或中强酸)中心(约 250 °C);另一类(350 °C 以上)是强酸中心。纳米 HZSM-5 经过改性后,Ni/HZSM-5(A)样品的强酸中心和弱酸(或中强酸)中心的数量均有所减少。但是,Ni/HZSM-5(S)样品的强酸中心和弱酸(或中强酸)中心的数量均有大幅度增加。

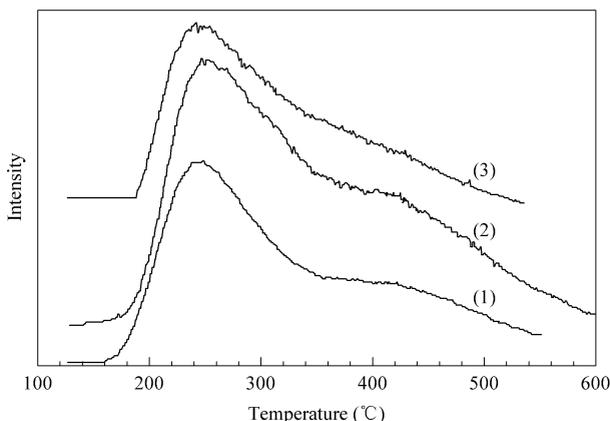


图 3 纳米 HZSM-5 和不同 Ni/HZSM-5 催化剂样品的 NH₃-TPD 谱

Fig 3 NH₃-TPD profiles of nano-sized HZSM-5 and different Ni/HZSM-5 samples

(1) HZSM-5, (2) Ni/HZSM-5(S), (3) Ni/HZSM-5(A)

催化剂的 B 酸和 L 酸两种酸中心,通常分别以吸附吡啶的红外光谱在 1540 和 1450 cm⁻¹ 处的吸收峰来表征。表 1 为纳米 HZSM-5 和不同 Ni/HZSM-5 催化剂样品的物化性质。其中给出了各样

表 1 纳米 HZSM-5 和不同 Ni/HZSM-5 催化剂样品的物化性质
Table 1 Physicochemical properties of nano-sized HZSM-5 and different Ni/HZSM-5 samples

Sample	$\frac{A}{m^2/g}$	$\frac{V_p}{cm^3/g}$	$\frac{\alpha(\text{Ni})}{\%}$	L/B ^a	Crystallization ^b (%)
HZSM-5	349	0.38	0	1.16	100
Ni/HZSM-5(S)	339	0.34	2.15	2.34	93
Ni/HZSM-5(A)	348	0.37	2.14	3.16	94

^a Ratio of Lewis acid sites(1450 cm⁻¹) to Brönsted acid sites(1540 cm⁻¹).

^b Calculated by the intensity of peak(2 θ = 23°) in XRD profile for different samples.

品的 L/B 比值。可以看出,纳米 HZSM-5 的 L 酸中心的数量和 B 酸中心的数量大致相当(L/B 比值为 1.16)。经改性后,催化剂的 L/B 比值都有所增大,说明改性给催化剂引入了大量的 L 酸中心。由于 Ni(Ac)₂ 焙烧后转化成 NiO,在增加 L 酸中心的同时减少了 B 酸中心的数量,导致 L/B 比值较高;而 NiSO₄ 在增加 L 酸中心的同时,B 酸中心的数量也有所增加,从而导致 L/B 比值较低。

Ni/HZSM-5(S)样品酸量的大量增加是由 SO₄²⁻ 与催化剂中 Al₂O₃ 之间的相互作用引起的。图 4 为 Ni/HZSM-5(S)样品吸附吡啶前后的红外光谱。可以看出,催化剂吸附吡啶前在 1382 cm⁻¹ 处有一个吸收峰,这是由 NiSO₄ 中 S=O 的不对称伸缩振动引起的^[12];催化剂吸附吡啶后,此吸收峰从 1382 cm⁻¹ 红移到较低的波数(1376 cm⁻¹),并且其强度有所降低。文献[12~15]指出,SO₄²⁻ 负载到某些金属氧化物(如 Al₂O₃)上后,由于 S=O 与金属氧化物之间的相互作用,可以产生类似于超强酸

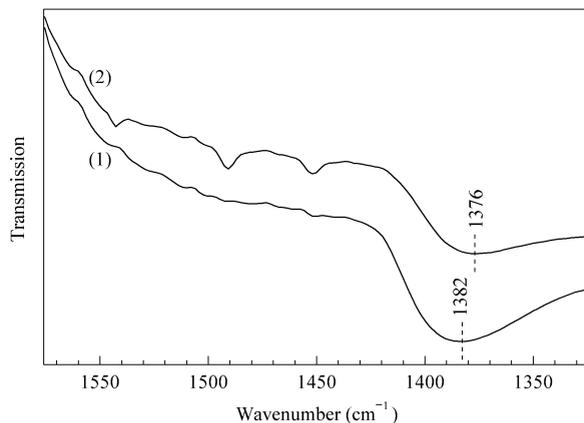


图 4 Ni/HZSM-5(S)样品吸附吡啶前后的红外光谱

Fig 4 FT-IR spectra of Ni/HZSM-5(S) sample before and after adsorption of pyridine

(1) Before adsorption, (2) After adsorption

的酸性质,并且所产生的酸的强度与吸附吡啶后引起的 S=O 吸收峰的红移程度成正比.成型后的纳米 HZSM-5 催化剂除含有 20% 的 Al_2O_3 作为粘结剂外,纳米 HZSM-5 分子筛原粉中的铝元素也可与 S=O 产生较强的相互作用.纳米 HZSM-5 分子筛原粉吸附吡啶后, S=O 不对称伸缩振动吸收峰也发生红移(由 1374 cm^{-1} 红移到 1338 cm^{-1}),强度同样降低;同时产生了大量的 L 酸和 B 酸中心(图略).但是,由于 HZSM-5 分子筛原粉 Si/Al 比的限制,铝含量较低,因此在 Ni/HZSM-5(S)样品上, S=O 与催化剂间的相互作用应该主要存在于 S=O 和作为粘结剂的 Al_2O_3 之间. S=O 与 Al_2O_3 之间的相互作用使得 Ni/HZSM-5(S)样品的酸中心大量增加(如图 3(2)所示).

图 5 为不同样品的 DTG 曲线.可以看出, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 晶体在低于 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 时有 3 个主要的峰(110, 155 和 $380\text{ }^\circ\text{C}$).这是样品中结晶水的脱附峰. NiSO_4 的分解峰出现在 $845\text{ }^\circ\text{C}$ 处.当 NiSO_4 负载到 Al_2O_3 上时, NiSO_4 的分解温度为 $947\text{ }^\circ\text{C}$.这说明 NiSO_4 与 Al_2O_3 之间存在着较强的相互作用^[12].当 NiSO_4 负载到 SiO_2 上后,除一个低温的失水峰外,在 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 处出现 NiSO_4 的分解峰.这表明 NiSO_4 中的 S=O 与载体 SiO_2 之间没有强的相互作用,且 NiSO_4 较高的分散状态导致分解温度下降.当 NiSO_4 负载到纳米 HZSM-5 原粉(PHZ)上后, NiSO_4 的分解峰有 2 个(750 和 $936\text{ }^\circ\text{C}$).后者

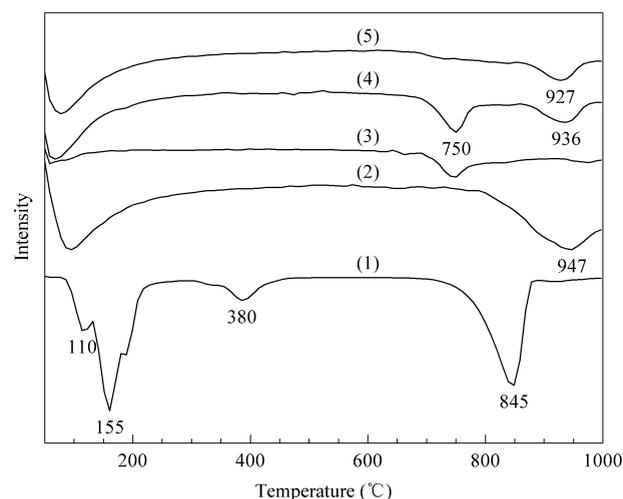


图 5 不同样品的 DTG 曲线

Fig 5 DTG curves of different samples

(1) $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, (2) $\text{NiSO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$, (3) $\text{NiSO}_4/\text{SiO}_2$,

(4) Ni/PHZ, (5) Ni/HZSM-5(S)

(PHZ — pure nano-sized HZSM-5 zeolite (as-synthesized).)

是与分子筛中的 Al_2O_3 有强相互作用的 NiSO_4 的分解峰,前者是负载到分子筛中 SiO_2 上的 NiSO_4 的分解峰. Ni/HZSM-5(S)催化剂显示出 NiSO_4 的分解温度为 $927\text{ }^\circ\text{C}$,比 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的分解温度高 $82\text{ }^\circ\text{C}$.这说明 NiSO_4 与催化剂中的 Al_2O_3 之间存在着较强的相互作用.

2.2 Ni/HZSM-5 催化剂的脱硫活性

图 6 为纳米 HZSM-5 和不同 Ni/HZSM-5 催化剂样品的脱硫活性.可以看出,纳米 HZSM-5 在反应初期具有一定的脱硫活性(约 70%),但其失活很快,反应 12 h 时,脱硫率降至 40%,反应 36 h 时脱硫率仅为 20%左右.还可以看出,镍改性可提高催化剂的脱硫活性及稳定性.由于 $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ 和 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 在 $540\text{ }^\circ\text{C}$ 下焙烧后都变成 NiO,使得这两种改性催化剂尽管初期活性略有不同,但随着反应的进行催化剂表现出基本一致的催化活性及稳定性.这种催化活性稳定性尽管有了较大的提高,但催化剂失活仍然比较明显. Ni/HZSM-5(S)催化剂则表现出最高的脱硫活性和稳定性.这可能是由于 SO_4^{2-} 与 Al_2O_3 之间的强相互作用引起的.由于 S=O 与 Al_2O_3 之间的相互作用,增强了镍在催化剂上分布的稳定性,避免了由于 Ni 的团聚作用而引起的活性中心的减少.另外, S=O 与 Al_2O_3 之间的相互作用形成了大量的酸(主要是 L 酸)中心;而 FCC 汽油中的硫主要是噻吩类含硫化合物(属于 L 碱)^[6].因此, L 酸中心的增多有利于含硫化合物

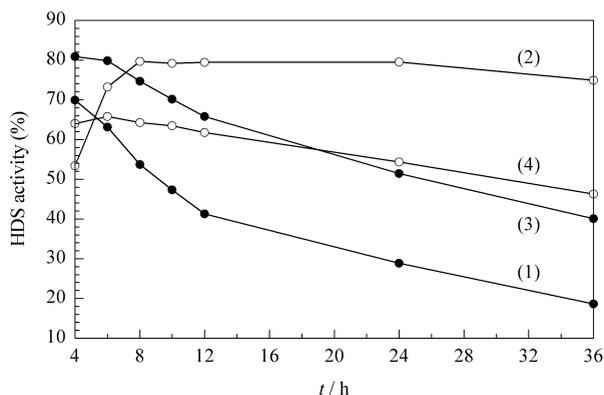


图 6 纳米 HZSM-5 和不同 Ni/HZSM-5 催化剂样品的脱硫活性

Fig 6 Hydrodesulfurization (HDS) activity of nano-sized HZSM-5 and different Ni/HZSM-5 samples

(1) HZSM-5, (2) Ni/HZSM-5(S),

(3) Ni/HZSM-5(A), (4) Ni/HZSM-5(N)

(Reaction conditions: $V(\text{H}_2)/V(\text{feed})=600$, $\text{WHSV}=3\text{ h}^{-1}$, $m(\text{cat})=2.0\text{ g}$, $p=3.0\text{ MPa}$, $\theta=370\text{ }^\circ\text{C}$. HDS activity — Sulfur removal degree. The N after Ni/HZSM-5 means that the catalyst was modified by $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$.)

的吸附与活化^[17]。同时这些酸中心在活性氢的转移方面也发挥着重要的作用。因此, L 酸中心可以通过吸附活化含硫化物与活性氢转移的协同作用促进脱硫反应^[17,18]。

图 7 为镍负载量对不同 Ni/HZSM-5 催化剂样品脱硫活性的影响。可以看出,随着镍负载量的增加, Ni/HZSM-5(S) 的脱硫活性先急剧升高后稍有降低,当 $w(\text{Ni})=5\%$ 时,催化剂的脱硫活性最高(脱硫率超过 80%)。这说明催化剂上的镍负载量存在一个最佳值。Sohn 等^[15,19]在研究 NiSO₄/Al₂O₃ 催化剂应用于乙烯齐聚反应时也发现在镍负载量达到一定值时催化剂有最高的酸量和催化活性。这是由于只有单层负载的 NiSO₄ 才具有活性;镍负载量过大而形成多层负载时,催化剂的催化活性反而下降。蔡天锡等^[20]在研究 NiSO₄/ γ -Al₂O₃ 应用于低碳烯烃的齐聚反应中也得到了类似结果。还可以看出,随着镍负载量的增加, Ni/HZSM-5(A) 催化剂的脱硫活性逐渐升高。当 $w(\text{Ni})=2.4\%$, Ni/HZSM-5(A) 的脱硫活性比 Ni/HZSM-5(S) 的低。这主要是由于 Ni(Ac)₂ 改性的催化剂脱硫稳定性太差,反应 12 h 时,催化剂的脱硫活性比其初始活性大幅度降低,而 NiSO₄ 改性的催化剂脱硫活性则保持稳定。

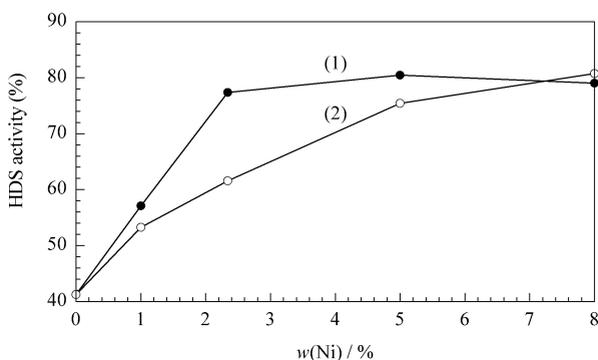


图 7 镍负载量对不同 Ni/HZSM-5 催化剂样品脱硫活性的影响

Fig 7 Effect of Ni loading on HDS activity over different Ni/HZSM-5 samples

(1) Ni/HZSM-5(S), (2) Ni/HZSM-5(A)

(The reaction conditions are the same as in Fig 6, but $t=12$ h.)

3 结论

NiSO₄ 改性的纳米 HZSM-5 催化剂应用于全馏分 FCC 汽油脱硫反应时,具有比 NiO 改性的催化剂更高的脱硫活性和稳定性。这是由于 NiSO₄ 中 SO₄²⁻ 与成型催化剂中 Al₂O₃ 之间的强相互作用所致。这种强相互作用可以产生类似于超强酸的酸性物质,使得催化剂的总酸量和酸强度均大幅度增加,并

且增加的酸以 L 酸为主。L 酸中心的增加有利于提高催化剂对噻吩类含硫化物的吸附能力以及催化剂对活性氢的转移能力,从而有利于提高催化剂脱硫活性的稳定性。NiSO₄ 的负载量存在一个最佳值。NiO 改性催化剂的脱硫活性则随着负载量的增加而逐渐升高。

参 考 文 献

- Song Ch Sh. *Catal Today*, 2003, **86**(1-4): 211
- 李大东. 石油学报(石油加工)(Li D D. *Acta Petrol Sin (Petrol Process Sec)*), 2005, **21**(3): 17
- Ono Y. *Catal Rev-Sci Eng*, 1992, **34**(3): 179
- Yamamura M, Chaki K, Wakatsuki T, Okado H, Fujimoto K. *Zeolites*, 1994, **14**(8): 643
- Houzvicka J, Nienhuis J G, Hansildaar S, Ponec V. *Appl Catal A*, 1997, **165**(1/2): 443
- Sugimoto M, Katsuno H, Takatsu K, Kawata N. *Zeolites*, 1987, **7**(6): 503
- Zhang P Q, Wang X Sh, Guo X W, Guo H Ch, Zhao L P, Hu Y K. *Catal Lett*, 2004, **92**(1/2): 63
- Zhang P Q, Wang X Sh, Guo H Ch. *催化学报(Chin J Catal)*, 2003, **24**(3): 159
- Zhao X B, Guo X W, Wang X Sh. *Energy Fuels*, 2006, **20**(4): 1388
- Yin Ch L, Zhao R Y, Liu Ch G. *Energy Fuels*, 2003, **17**(5): 1356
- 王学勤,王祥生,郭新闻(Wang X Q, Wang X Sh, Guo X W). CN 1 240 193. 2000
- Jin T, Yamaguchi T, Tanabe K. *J Phys Chem*, 1986, **90**(20): 4794
- Yang T S, Chang T H, Yeh Ch T. *J Mol Catal A*, 1997, **115**(2): 339
- 高滋,陈建民,唐颐. 高等学校化学学报(Gao Z, Chen J M, Tang Y. *Chem J Chin Univ*), 1993, **14**(5): 658
- Sohn J R, Park W C, Kim H W. *J Catal*. 2002, **209**(1): 69
- 山红红,李春义,赵博艺,杜峰,杨朝和,张建芳. 石油大学学报(自然科学版)(Shan H H, Li Ch Y, Zhao B Y, Du F, Yang Ch H, Zhang J F. *J Univ Petrol China (Natur Sci Ed)*), 2001, **25**(6): 78
- Wormsbecher R F, Kim G. US 5 525 210. 1996
- 温广明,王文寿,陈黎行,郭洪臣,王祥生. *催化学报(Wen G M, Wang W Sh, Chen L X, Guo H Ch, Wang X Sh. Chin J Catal)*, 2007, **28**(9): 823
- Sohn J R, Park W C. *Appl Catal A*, 2003, **239**(1/2): 269
- 蔡天锡,曹殿学,齐爱华,冯宝林,李吕辉. *催化学报(Cai T X, Cao D X, Qi A H, Feng B L, Li L H. Chin J Catal)*, 1994, **15**(1): 23