



Y1876456

**Study of Hydrodenitrogenation Catalyst  
for FCC Feedstock**

A Thesis Submitted for the Degree of Master

**Candidate: Xuan Yang**

**Supervisor: Prof. Liu Chenguang**

College of Chemistry & Chemical Engineering  
China University of Petroleum (EastChina)

## 关于学位论文的独创性声明

本人郑重声明：所呈交的论文是本人在指导教师指导下独立进行研究工作所取得的成果，论文中有关资料和数据是实事求是的。尽我所知，除文中已经加以标注和致谢外，本论文不包含其他人已经发表或撰写的研究成果，也不包含本人或他人为获得中国石油大学（华东）或其它教育机构的学位或学历证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对研究所做的任何贡献均已在论文中作出了明确的说明。

若有不实之处，本人愿意承担相关法律责任。

学位论文作者签名: 宣扬 日期: 2011年 6月 1日

## 学位论文使用授权书

本人完全同意中国石油大学（华东）有权使用本学位论文（包括但不限于其印刷版和电子版），使用方式包括但不限于：保留学位论文，按规定向国家有关部门（机构）送交学位论文，以学术交流为目的赠送和交换学位论文，允许学位论文被查阅、借阅和复印，将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，采用影印、缩印或其他复制手段保存学位论文。

保密学位论文在解密后的使用授权同上。

学位论文作者签名: 宣扬 日期: 2011年 6月 1日

指导教师签名: 孙晓东 日期: 2011年 6月 1日

## 摘要

催化裂化原料油中的含氮化合物易于吸附在催化剂表面的酸性中心而造成催化剂失活，而且大量处理高氮原料会造成汽柴油产品氮含量偏高，不符合日益严格的清洁油品质量要求。因此，降低催化裂化原料氮含量的重要手段之一催化裂化原料加氢预处理的重要性也愈加突出。催化裂化原料加氢预处理工艺是全世界广泛应用的成熟技术，因此，加氢预处理催化剂的开发是发展催化裂化原料加氢预处理技术的关键。

本文研究了如何对氧化铝进行扩孔以及表面物化改性，使其具备较大的孔径和孔容及适宜的酸性等有利于提高催化剂加氢脱氮活性的性质。分别对不同方法扩孔及添加硼酸改性后的载体利用 BET、XRD、FT-IR、SEM 等分析手段进行了表征，考察了氧化铝孔结构性质及表面物化性质的调变规律。结果表明，在载体制备过程中添加 13nm 炭黑 5wt% 或 10wt% 即可使氧化铝具有较大的平均孔径和孔容，且孔径分布较为集中；氧化铝载体中浸渍硼酸可以提高其表面 Lewis 酸度。最后，分别将添加不同量炭黑扩孔及不同量硼酸改性的氧化铝载体制备成一系列催化剂，并对其进行各种分析表征及减压蜡油反应评价。结果表明，随着载体孔径和孔容的增大，催化剂加氢脱氮活性略有增加，但变化不大；随着载体中硼含量的增加，催化剂表面 Bronsted 酸增多而 Lewis 酸减少，催化剂表面金属组分与载体相互作用力减弱致使  $\text{MoO}_3$  和  $\text{NiMoO}_4$  结晶度增加，颗粒团聚程度增大。随着载体硼含量从 0wt% 增加到 3wt%，催化剂加氢脱氮活性小幅度增加。当硼含量达到 5wt% 时，催化剂加氢脱氮活性迅速增加，减压蜡油脱氮率达到 77%，比不经硼改性的催化剂提高将近 15%。

关键词：催化裂化原料，加氢预处理，加氢脱氮催化剂，扩孔，硼改性

# **Study of Hydrodenitrogenation Catalyst for FCC Feedstock**

Xuan Yang(chemical Engineering and Technology)

Directed by prof. Liu Chenguang

## **Abstract**

The nitrogen compounds in FCC feedstock are inclined to be adsorbed in the surface acidic center of FCC catalysts which can result in the deactivation of FCC catalysts. In addition, processing huge amount of FCC feedstock with high nitrogen content will cause high nitrogen content in the product gasoline and diesel which does not conform to the increasingly stringent cleaning oil quality requirements. Therefore, the significance of hydropretreatment which is one of the most important technology to reduce the nitrogen content in FCC feedstock become increasingly prominent. On account of that FCC feedstock hydropretreatment technology is the worldwide mature application, the development of catalysts is the key to the development of FCC feedstock hydropretreatment technology.

The paper used a variety of methods to modify the pore structure and surface physical and chemical characteristics of the paper in order to make it has larger pore size and volume and proper acidic center which is important to improve the activity of FCC feedstock pretreatment catalyst. BET、XRD、FT-IR、SEM methods etc were employed to characterize and analysis the properties of alumina modified by various of pore enlarging methods and adding boric acid, examining the modification rules of pore structure and surface acidity. The results show that adding 5wt% or 10wt% of 13nm carbon black in the process of preparing alumina can make the alumina carrier have larger average pore size and pore volume. Impregnation of boric acid in alumina can increase its surface Lewis acidity. Finally, the paper prepared a series of catalysts with alumina carrier modified by adding different amount of carbon black and boric acid, using a variety of characterized methods to analysis the properties of them and examining their HDN activity through vacuum gas oil evaluation in

reactor. Results show that with the increase of pore size and pore volume, the HDN activity increased slightly; With the increase of boron content in carrier, the number of Brønsted acid on the surface of catalysts increased and the number of Lewis acid decreased, the crystallinity of  $\text{MoO}_3$  and  $\text{NiMoO}_4$  increased and so did the agglomeration of metal granular until to the condition of longitudinal agglomeration. With the boron content reached to 3wt%, the HDN activity of catalysts improved slightly, nevertheless, when the boron content reached 5wt%, the HDN activity improved dramatically. The nitrogen conversion of vacuum gas oil reached 77wt%, 15wt% higher to it of catalysts with no boric acid modified.

**Keywords:** FCC feedstock, hydropretreatment, hydrodenitrogenation catalyst, pore enlarging, boric acid modifying

# 目 录

第一章 前言 .....	1
1.1 选题的背景和意义 .....	1
1.2 加氢脱氮反应机理 .....	2
1.3 加氢脱氮催化剂基本设计思路 .....	4
1.4 加氢脱氮催化剂的研究 .....	4
1.4.1 催化剂载体的物化性质 .....	5
1.4.2 催化剂金属活性组分及助剂 .....	6
1.5 本论文的主要研究内容 .....	8
第二章 实验部分 .....	9
2.1 实验试剂和仪器 .....	9
2.1.1 实验试剂 .....	9
2.1.1 实验仪器 .....	9
2.2 $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 载体及催化剂的制备 .....	10
2.2.1 $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 载体的制备 .....	10
2.2.2 加氢脱氮催化剂的制备 .....	11
2.3 催化剂表征 .....	12
2.3.1 低温氮气吸脱附法(BET)分析孔道性质 .....	12
2.3.2 压汞法分析孔道性质 .....	12
2.3.3 扫描电子显微镜(SEM)分析表观形貌 .....	13
2.3.4 X-射线粉末衍射(XRD)分析晶相组成 .....	13
2.3.5 氨气程序升温脱附(NH <sub>3</sub> -TPD)分析表面酸量 .....	13
2.3.6 程序升温还原(TPR)分析氧化态金属可还原性 .....	13
2.3.7 吡啶吸附红外光谱(Py-IR)分析表面酸性位 .....	13
2.3.8 原位红外光谱(FT-IR)分析表面羟基 .....	14
2.3.9 油品中S、N含量测定 .....	14
2.3.10 SEM-EDS分析催化剂表面元素分布 .....	14
2.4 催化剂活性评价 .....	14
2.4.1 原料油 .....	14

2.4.2 催化剂评价装置 .....	15
2.4.2 催化剂的评价条件 .....	16
第三章 适宜孔结构 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体的制备方法研究 .....	17
3.1 前言 .....	17
3.2 不同拟薄水铝石制备的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体孔结构性质 .....	17
3.2 不同胶溶剂种类制备的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 孔结构性质 .....	20
3.3 不同焙烧温度制备的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 孔结构性质 .....	23
3.4 扩孔剂对 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 孔结构性质的影响 .....	25
3.4.1 炭黑改性的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 孔结构性质 .....	25
3.4.2 聚乙二醇改性的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 孔结构性质 .....	28
3.5 本章小结 .....	35
第四章 硼对 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体表面酸性调变作用研究 .....	37
4.1 前言 .....	37
4.2 硼对 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 孔结构性质的影响 .....	37
4.3 硼对 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶相的影响 .....	39
4.4 NH <sub>3</sub> -TPD 法对硼改性 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面酸性分析结果 .....	40
4.5 Py-IR 法对硼改性 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面酸性分析结果 .....	42
4.6 DRIFT 法对硼改性 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面羟基分析结果 .....	44
4.4 本章小结 .....	48
第五章 FCC 原料加氢脱氮催化剂的制备与性能评价 .....	48
5.1 前言 .....	49
5.2 扩孔催化剂性质及活性评价 .....	49
5.2.1 扩孔催化剂孔结构性质 .....	49
5.2.2 扩孔催化剂活性评价 .....	52
5.3 硼改性催化剂性质及活性评价 .....	55
5.3.1 硼改性催化剂孔结构性质 .....	55
5.3.2 硼改性催化剂晶相结构 .....	57
5.3.3 硼改性催化剂表面酸性分析 .....	58
5.3.4 硼改性催化剂表面形貌及元素分析 .....	61

5.3.5 硼改性催化剂氧化态金属组分可还原性分析 .....	63
5.3.6 硼改性催化剂活性评价 .....	65
5.4 本章小结 .....	68
结 论 .....	69
参考文献 .....	71
致 谢 .....	75

## 第一章 前言

### 1.1 选题的背景和意义

在众多的石油加工过程中，FCC（催化裂化）由于具有较强的原料适应性、产品附加值和经济效益，自上世纪 40 年代开始发展以来，至今已在全世界炼油行业内得到广泛应用，是世界上最主要的石油二次加工手段之一。在中国，FCC 在炼油行业中的地位更加突出，其加工能力达到蒸馏能力的 33.51%，这一比例在主要炼油国中仅次于美国，位居世界第二<sup>[1]</sup>。此外，我国汽油调和组分有 70% 来自于 FCC 汽油，FCC 柴油也占柴油调和总量的近 1/3<sup>[1]</sup>，可以说 FCC 产品是汽油和柴油的主要来源之一。

催化裂化的原料主要是原油的减压馏分（VGO），近十几年来逐渐掺入一些较重的原料组分，如常压渣油（AR）、减压渣油的脱沥青油（DAO）以及部分掺入减压渣油（VR）。尽管 FCC 具有较强的原料适应性，但如果原料的性质过于恶劣，即含有较高的硫、氮、重金属和残炭，FCC 过程将会受到非常不利的影响，催化活性和选择性将会较大程度下降。原料中的金属镍会导致催化剂选择性的下降，钒会破坏沸石分子筛的晶体结构，硫和氮则作为暂时性毒物影响催化剂活性和选择性，其中，氮对催化剂的影响更加显著，含氮化合物易于吸附在催化剂表面由配位不饱和铝原子形成的非质子酸中心上，或和质子酸中心作用，使质子酸中心减少。此外，大量使用未经处理的 FCC 原料会造成汽柴油产品硫、氮含量高，达不到日益严格的清洁油品质量要求，过高的氮含量还会导致油品较差的抗氧化安定性。

随着常规原油资源的日益枯竭，世界原油供应呈现出重质化、劣质化的发展趋势，因此催化裂化原料的性质也趋于劣质化<sup>[2]</sup>，因此改善催化裂化原料质量的重要手段之一催化裂化原料加氢预处理的重要性也更加突出。催化裂化原料加氢预处理工艺是全世界广泛应用的成熟技术，因此，FCC 原料加氢预处理催化剂的开发是发展 FCC 原料加氢预处理技术的关键。

FCC 原料预处理工艺通常采用催化剂级配填装技术，反应器内自上而下分层填装加氢脱金属（HDM）、加氢脱硫（HDS）、加氢脱氮（HDN）催化剂。本课题所研究的主要对象是填装于最后一层的 HDN 催化剂。由于在 HDN 催化剂之上装填有 HDM 催化剂，因此通常级配装填的 HDN 催化剂不需要拥有很大的孔容及孔径以容纳积炭。但是孔容

和孔径也不能过小，否则不利于反应物在催化剂孔道内的扩散。通常市售的拟薄水铝石所制备的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  孔容和孔径较小，不适宜做 FCC 原料加氢脱氮催化剂载体，因此本文在  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  制备过程中采用一些方法对孔结构进行调变，考察不同方法对孔结构性质的调变规律，并复合各种方法制备出具有适宜孔结构性质的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体，最后考察催化剂孔结构性质对 FCC 原料加氢脱氮活性影响规律。此外，工业上加氢脱氮催化剂通常在 NiMo(W)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  中添加磷、氟或硼等助剂进行改性，以提高催化剂活性。然而在目前的加氢催化剂领域，相对于 P 和 F，B 作为助剂的工业应用及研究相对较少，而且各学者对于 B 如何影响催化剂活性没有达成共识，其中主要原因在于各研究中 B 的引入方法和引入量各不相同。本文通过浸渍法在  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  中引入 B(0~5wt%  $\text{B}_2\text{O}_3$ )，以载体 B 改性的方式实现催化剂的 B 改性，考察以此种方式 B 改性后载体及催化剂表面物化性质的变化及催化剂 HDN 活性的变化，进而通过分析催化剂物化性质与活性的变化关系总结出 B 对催化剂 FCC 原料 HDN 活性的调变原理及规律，为今后 FCC 原料加氢脱氮催化剂的研究与制备提供有用的信息。

## 1.2 加氢脱氮反应机理

石油中的含氮化合物含量随馏分沸程的升高而增加，约有 90% 存在于减压渣油中<sup>[3]</sup>。含氮化合物按结构组成可以分为杂环含氮化合物和非杂环含氮化合物两种。非杂环含氮化合物主要为苯胺类和脂肪胺类化合物，该类化合物比较容易加氢脱氮。越重的石油馏分中杂环含氮化合物的含量也越高，该类含氮化合物主要以六元环吡啶和五元环吡咯类为代表。五元环含氮化合物主要以苯环的 P 轨道电子云与催化剂表面接触，而六元环含氮化合物则优先以氮杂原子与催化剂表面的氢质子接触<sup>[3]</sup>，因此相对也较容易进行加氢脱氮反应。

含氮化合物还可以通过其碱性的相对强弱分为碱性氮化物和非碱性氮化物两类。碱性氮化物含量占总氮含量的四分之一到三分之一，且馏分越重，碱性氮化物所占的比例越低<sup>[4]</sup>。由于碱性含氮化合物碱性相对较强，其吸附于催化裂化催化剂表面酸性位的能力也较强，因此其对催化剂的危害也较大。

加氢脱氮反应一般来说有氮杂环加氢、苯并芳环的加氢、C-N 键氢解三个步骤<sup>[5]</sup>。目前对于五元环含氮化合物加氢脱氮反应来说研究最多的是吲哚。Olive 提出的吲哚加

氢脱氮反应网络见图 1-1<sup>[6]</sup>。通过对比 Odedunmi 和 Aboul<sup>[7]</sup>的研究可以发现，在不同的反应条件下，吲哚加氢脱氮的速率控制步骤并不是保持一致的，加氢步骤和氢解步骤都可以成为速率控制步骤。对于更为复杂的五元环含氮化合物，加氢步骤更有可能是速率控制步骤。

六元环喹啉类化合物的加氢脱氮反应网络如图 1-2 所示。喹啉脱氮大体上分为两种路径：一种是 1,2,3,4-四氢喹啉（1,2,3,4-THQ）生成邻丙基苯胺（OPA）；另一种是十氢喹啉（DHQ）生成邻丙基环己基胺。Perot G<sup>[3]</sup>认为喹啉的加氢脱氮反应中，后一种路径占有优势。因此，喹啉类六元环含氮化合物加氢脱氮反应中不仅需要饱和氮杂环，还需要饱和相邻的苯环，这就需要催化剂提供更强的加氢能力。

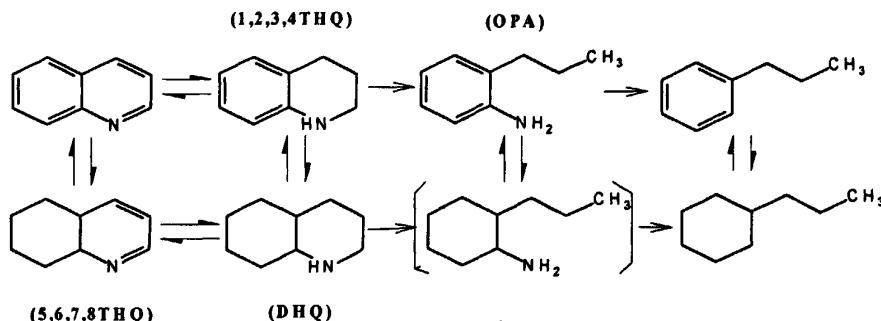


图 1-1 喹啉的加氢脱氮反应网络

Fig1-1 The network of quinoline HDN

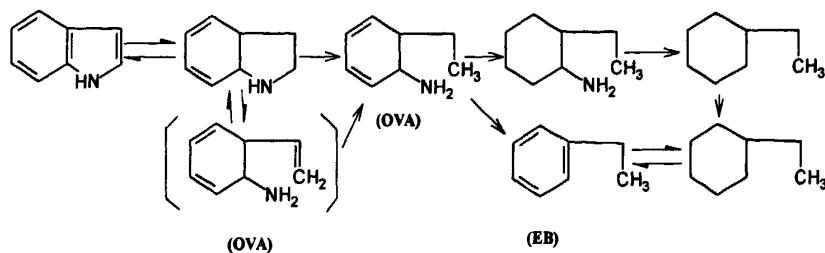


图 1-2 吲哚的加氢脱氮反应网络

Fig1-2 The network of indole HDN

### 1.3 加氢脱氮催化剂基本设计思路

首先, FCC 原料油中的含氮化合物主要为喹啉和吲哚类, 这两类含氮化合物的加氢脱氮速率控制步骤往往是氮杂环和芳环的加氢, 因此较强的加氢能力是催化剂所必须具备的, 而大多数观点均认为加氢活性中心是催化剂表面的金属活性位<sup>[8]</sup>

其次, 部分观点认为 C-N 键的断裂反应发生在催化剂的酸性中心上<sup>[8]</sup>; 此外, 碱性氮化物主要吸附在催化剂表面的强酸中心上, 对于含残炭较多的原料, 催化剂酸性不易过强, 否则会因为结焦而导致催化剂过快失活。因此, 调节催化剂表面的酸度和酸强度分布可改变催化剂加氢脱氮活性<sup>[9]</sup>。

第三, 催化剂表面金属活性组分的分散程度对 HDN 活性来说也至关重要, 一般认为<sup>[10]</sup>, 金属组分与载体的强相互作用不利于催化活性位的形成与活性发挥。

第四, 因为重质馏分油反应物分子较大, 加氢反应受扩散影响比较显著, 若孔径过小, 可能导致内扩散限制。反之, 催化剂孔径过大, 则势必会造成比表面积的降低, 对催化剂活性也会造成不利的影响<sup>[11]</sup>。

### 1.4 加氢脱氮催化剂的研究

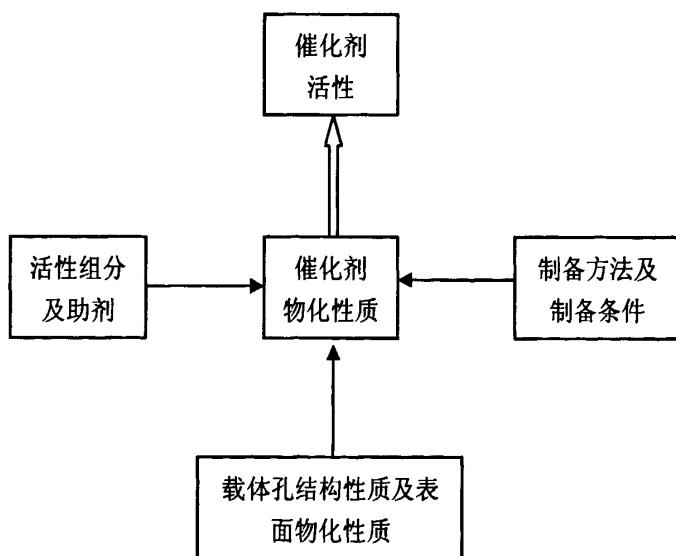


图 1-3 HDN 催化剂性能的影响因素

Fig1-3 Influence factors to characteristic of HDN catalysts

传统的工业用重油及馏分油加氢脱氮催化剂均以活性  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  作为载体, 以 VI 族金属(Mo、W)为活性组分, 以 VII 族金属(Co、Ni)为助剂组分。影响加氢催化剂活性的因素

如图 1-3 所示。由图 1-3 可知，催化剂的物化结构决定着催化剂的活性，而催化剂的物化结构又由三个因素决定，分别是活性组分及助剂、催化剂的制备方法及条件、载体的物理性质及表面化学性质。这三个要素对催化剂物化结构乃至催化活性均十分重要。本节分别从这三个要素出发，阐述高活性加氢催化剂的物化结构特点。

### 1.4.1 催化剂载体的物化性质

#### 1.4.1.1 催化剂载体的研究

通常情况下催化剂的物理性质（主要是孔结构性质）由其载体所决定。加氢催化剂载体一般要求有高的比表面积、合适的孔体积及孔体积分布、一定的热稳定性和适当的分散能力。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  由于具有较高的比表面积和热稳定性等优点，多年来被广泛作为加氢催化剂的载体使用。此外，近年来如  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、活性炭、沸石分子筛、 $\text{TiO}_2$  等物质作为载体的应用也日益广泛。

在催化剂研制过程中发现，在载体的物理性质(如孔结构)基本相同的情况下，载体对催化剂的性能仍然有较大的影响，而  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  表面优异的化学性质也是其成为加氢脱氮最广泛使用载体的重要原因。

不同制备方法制备出的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的物化性质大不相同，因此，针对不同原料和目的选择适宜物化性质的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  作为载体，具有重要作用：

- (1) 充当活性组分的骨架；
- (2) 提高活性组分的利用率；
- (3) 提高催化剂的热稳定性；
- (4) 与活性组分发生相互作用；
- (5) 提供催化剂所需的一部分活性中心；
- (6) 提高催化剂的抗毒物性能；

#### 1.4.1.2 载体孔结构的调变方法

通常情况下制备的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体孔径分布在 2nm~10nm 范围内，平均孔径一般在 5nm 左右，孔容也不大，因此以普通  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  为载体的催化剂难以处理较重油品。为了使  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体更好的迎合 FCC 原料油加氢脱氮反应的需要，需要在合成  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体的过程中对其进行有针对性的孔结构调变，使其具有较大的孔径和孔容，也就是  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的扩孔。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体的扩孔主要可以通过调节焙烧温度、改变胶溶剂种类、选取合适

的拟薄水铝石原料、添加扩孔剂等方法实现。以往的经验证明，这些扩孔的方法中最有效的是添加扩孔剂法<sup>[11]</sup>，因此下面将主要介绍扩孔剂法对  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体进行改性。

扩孔剂法是在  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体制备过程中加入各种扩孔剂，在焙烧过程中扩孔剂分解成气体从载体中逸出并留下孔结构，从而对载体的孔结构实现调变。扩孔剂加入方式有两种：一是在制备载体前驱物(即拟薄水铝石)时加入，一是在载体混捏成型时加入。前者因在拟薄水铝石成胶过程中加入，它可有效地控制载体的孔结构，但工艺复杂，操作较为困难。而后者，由于在拟薄水铝石成胶之后加入，孔径尺寸及分布构架已基本定型，扩孔会受到一定的限制，而且会造成载体强度下降。但此方法简便，操作容易，因而使用较为普遍。

扩孔剂按其作用可分为物理扩孔剂和化学扩孔剂<sup>[11]</sup>。添加物理扩孔剂诸如碳黑或高分子有机聚合物等有利于粗孔的形成，因为在焙烧过程中可氧化成气体而逸出，释放出原来占有的空间。常用的物理扩孔剂有炭黑、聚乙二醇、聚乙烯醇、羧甲基纤维素等高分子有机物；而化学扩孔剂则与拟薄水铝石发生化学作用，改变了拟薄水铝石粒子大小及分散状态，生成较粗的第一次颗粒，达到增加  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  孔径的效果，常用的化学扩孔剂包括一些表面活性剂物质。通常情况下在载体成型时物理扩孔剂使用的较多，而在成胶时则化学扩孔剂使用较多，因为化学扩孔剂在载体成型时加入效果不明显。

## 1.4.2 催化剂金属活性组分及助剂

### 1.4.2.1 催化剂金属活性组分

加氢催化剂常用的金属活性组分一般是过渡金属元素及其化合物。它们包括VIB 族的钼、钨以及VII族的钴、镍、铁、钯、铂。这些金属元素都具有未充满的 d 轨道，同时，它们又都具有体心或面心立方晶格或六方晶格，也就是说从电子特性和几何特性上均具备作为活性组分的条件。钼和钴单独存在时催化活性均不高，而两者同时存在时产生协同作用，表现出很高的催化活性，因而目前工业上常用的加氢精制催化剂几乎都是由一种VIB 族金属与一种VII族金属组合的二元活性组分所构成。其活性组分的组合可以有 Co-Mo、Ni-Mo、Ni-W、Co-W 等。它们对各类反应的活性是不一样的。对于加氢脱氮来说，Ni-Mo 和 Ni-W 具有较高的活性，此外由于 Ni-Mo 金属晶粒小，分散性好，有利于苛刻条件下使用，有较好的再生性能<sup>[15]</sup>，因而工业加氢脱氮催化剂常用的金属组分为 Ni-Mo<sup>[12-14]</sup>，Ni、Mo 的含量通常为 1~4wt% 和 15~25wt%。

### 1.4.2.2 催化剂助剂组分

加氢催化剂中除了含有金属活性组分外，助剂也是必不可少的。助剂不仅可以调变催化剂的酸性，还可以改变催化剂表面金属组分与载体的相互作用力，改善其分散状态。加氢脱硫或脱氮催化剂常用的助剂有磷、氟、硼等，其中磷和氟是最为常见的助剂元素。以下简要阐述这三类主要助剂的作用：

#### （1）助剂磷的影响

多数学者认为 Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂中加入磷不仅对催化剂的 HDN 和 HDS 活性都有积极的影响，还可以使催化剂对结焦的敏感性减弱<sup>[16]</sup>。然而，对磷是如何起到提高 HDN 和 HDN 活性作用的原因，目前有多种不同的解释。有学者认为磷与钼配制成共浸渍液时会形成磷钼酸复合物，从而提高了 Mo 的溶解能力而使催化剂的制备更加容易并导致 Mo、Ni 在载体表面的分散程度更高。此外，磷的引入导致了更易于硫化和还原的金属活性相的形成、例如催化剂表面的多层聚钼物种、晶体 Al<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 和 MoO<sub>3</sub><sup>[16]</sup>。Iwamoto 和 Grimbolt<sup>[17]</sup>认为磷的引入改变了催化剂表面的孔结构性质和酸性。Eijsbouts<sup>[18]</sup>认为磷有助于喹啉的 HDN 反应，并把原因归结为磷在 C-N 键断裂时起到重要的作用。然而，也有学者认为磷对催化剂 HDN 反应不利。Jian<sup>[19]</sup>等发现磷作为助剂对 NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的吡啶和哌啶 HDN 活性没有任何帮助，反而当催化剂中磷含量增加时，HDN 活性反而降低。他们的结论是磷对于吡啶的 C-N 键的断裂以及 C<sub>5</sub> 杂环的加氢有负面作用。

2. 助剂氟的影响：Jian<sup>[20]</sup>等认为氧化铝中引入氟后，表面产生了 Brønsted 酸性位。且在含氟氧化铝表面，镍更倾向与以较高活性的八面体配位方式存在，减少了惰性的四面体镍铝尖晶石的含量，因此氟能提高 Ni-W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对吡啶的 HDN 活性。聂红等<sup>[21]</sup>用 FT-IR、微反-色谱等方法研究了 F 对活性组元与载体相互作用的影响以及对硫化态催化剂表面酸性的影响。氧化态 TPR 的结果表明，F 加入催化剂后能降低催化剂的还原温度，说明 F 能减弱活性组元与载体的相互作用，从而使催化剂容易还原硫化。Benitez A<sup>[22]</sup>发现氟改性后的 Ni-W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对噻吩的 HDS 活性没有明显影响，对 HYD 不利，而有利于吡啶 HDN。他将原因归结为氟的引入改变了催化剂的酸中心数，增加了控制 C-N 键断裂的表面酸性位，而不是提高了催化剂的加氢性能。

3. 助剂硼的影响：Peil 和 Wang<sup>[23]</sup>认为硼可以提高催化剂的 HDN 性能，原因是硼会提高催化剂表面酸度。Lewandowsk 和 Sarbak<sup>[24]</sup>发现用硼改性氧化铝为载体的催化剂

HDN 活性提高，并把其原因归结为硼提高了弱、中强酸中心的数量，同时，有效阻止 HDN 催化剂的失活。他们还认为咔唑和喹啉的 HDN 反应依赖于催化剂表面的酸中心，尤其是弱酸中心的数量。

## 1.5 本论文的主要研究内容

FCC 原料加氢脱氮催化剂需要适宜的孔结构性质。一方面，孔容和孔径不能太小，否则不利于重油反应分子的内扩散；另一方面，孔径也不宜太大，否则会导致催化剂的比表面积过小。因此需要在保证催化剂具有较高比表面积的前提下适当增大催化剂的孔容和孔径。由于催化剂的孔结构性质主要由载体的性质所决定，因此调变催化剂的孔结构实为调变载体的孔结构。本文首先通过几种不同方法在载体  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  成型时对其进行孔结构调变并考察调变规律，目的是使  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  在保证较高比表面积的基础上适当增大孔容和孔径，以适宜成为 FCC 原料加氢脱氮催化剂载体。然后选取不同孔结构的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  作为载体制备加氢脱氮催化剂，考察孔结构性质对催化剂 HDN 活性的影响，为今后重油加氢脱氮催化剂的制备提供指导。

加氢脱氮催化剂还需要适宜的酸性等有利的表面物化性质，通常工业上采取添加助剂氟、磷的方式调变载体表面的物化性质，主要是酸性。相对于氟和磷，目前以硼作为催化剂助剂的应用及研究较少，而且对于 B 为什么能提高催化剂 HDN 反应活性，各方观点仍未能达成共识，其中主要的原因可能是 B 的添加方式及催化剂的表征条件不同。本文选择 B 作为助剂，在  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  中以浸渍法引入硼酸，通过载体 B 改性的方式实现催化剂的 B 改性。首先考察 B 改性  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的表面物化性质变化规律，之后考察以 B 改性  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  为载体的催化剂表面物化性质的变化，最后考察 B 改性催化剂 HDN 活性的变化，进而通过分析催化剂物化性质与活性的变化关系总结出 B 对催化剂 HDN 活性的调变原理及规律，为今后高活性 FCC 原料加氢脱氮催化剂的制备提供有用的信息。

## 第二章 实验部分

### 2.1 实验试剂和仪器

#### 2.1.1 实验试剂

本课题实验所用主要原料及试剂列于表 2-1。

**表2-1 实验所用原料与试剂**

**Table2-1 Experimental reagent and materials**

药品名称	分子式	纯度
拟薄水铝石 PB-1~PB-4	AlO(OH)	工业级-
炭黑	C <sub>n</sub>	工业级
聚乙二醇 20000	H (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> OH	≥99.5wt%
聚乙二醇 2000	H (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> OH	≥99.5wt%
浓硝酸	HNO <sub>3</sub>	65wt%~68wt%
柠檬酸	HOC(CH <sub>2</sub> COOH) <sub>2</sub> COOH	AR
冰乙酸	CH <sub>3</sub> COOH	≥99.8wt%
田菁粉	--	工业一级
硼酸	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	AR
仲钼酸铵	(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> ·4H <sub>2</sub> O	AR
硝酸镍	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	AR
氨水	NH <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	25wt%~28wt%
二硫化碳	CS <sub>2</sub>	AR
吡啶	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	AR

#### 2.1.1 实验仪器

本课题实验所用主要仪器及设备列于表 2-2。

表 2-2 实验仪器及设备

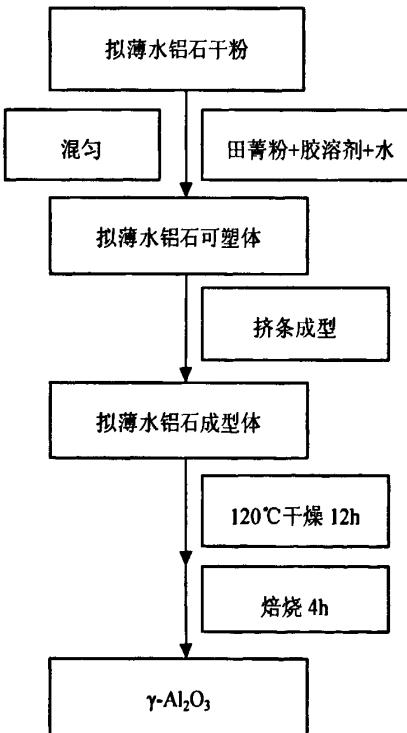
Table 2-2 Experimental apparatus and equipment

仪器名称	型号	厂家
电子天平	BS210S	北京赛多利斯天平有限公司
三螺杆挤条机	TBL-2	华南理工大学
箱式电阻炉	SX2-5-12	山东龙口先科仪器公司
马弗炉	LE 14/11/C290	Industrial Furnaces Ltd. Co
X 射线衍射仪	X'Pert PRO MPD	荷兰帕纳科公司
FT-IR 红外光谱仪	Nicolet-58SXC	美国尼高力公司
全自动压汞仪	AutoPore IV	美国麦克仪器公司

## 2.2 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体及催化剂的制备

### 2.2.1 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体的制备

#### 2.2.1.1 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体制备的主要流程

图 2-1  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体制备的主要流程Fig 2-1 Process of preparing  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

本课题实验制备  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体的主要步骤见图 2-1。取一定量的拟薄水铝石干胶，加入 3wt%（占干胶粉质量百分数）的田菁粉，混合均匀后，向其中添加一定量酸与水配比的溶液并充分混捏。然后在三螺杆挤条机上挤成叶片长度为 1.5mm 的三叶草型，待自然晾干后于烘箱中 120℃ 干燥 10~12h，最后在 550℃ 的马弗炉中焙烧 4h，取出后制成长度 3~5mm 的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体。

### 2.2.1.2 扩孔剂及硼酸的添加方式

改性  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体的制备方式大体与图 2-1 所示一致，扩孔剂及助剂硼酸的具体加入方式如下：

#### (1) 炭黑的添加方式：

一定量的炭黑与田菁粉和拟薄水铝石粉首先经搅拌机搅拌 30min 混匀，然后再加入胶溶剂与水胶溶成型，之后步骤与图 2-1 所述一致。

#### (2) 聚乙二醇添加方式：

聚乙二醇先溶于少量水中（必要时加热搅拌），再用滴管少量多次滴入拟薄水铝石和田菁粉的混合物中并搅拌均匀，然后再加入胶溶剂与水胶溶成型，之后步骤与图 2-1 所述一致。

#### (3) 硼酸的添加方式：

将硼酸首先加入到一定量水中并加热搅拌使其溶解，之后以等体积浸渍法滴加至已焙烧的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体中，浸渍约 4h，然后烘箱中干燥 12h，马弗炉中 550℃ 焙烧 4h。

## 2.2.2 加氢脱氮催化剂的制备

### 2.2.2.1 催化剂制备的主要流程

加氢脱氮催化剂的主要制备流程如图 2-2 所示。将配制好的一定体积的浸渍液用滴管均匀的滴加至干燥过的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体中，全部滴加完毕后将其置入密闭容器中浸渍 4h 左右，使氧化铝浸渍的更加充分和均匀。之后在烘箱中 120℃ 下干燥 12h，最后在马弗炉中 550℃ 下焙烧 4h 即得到催化剂。

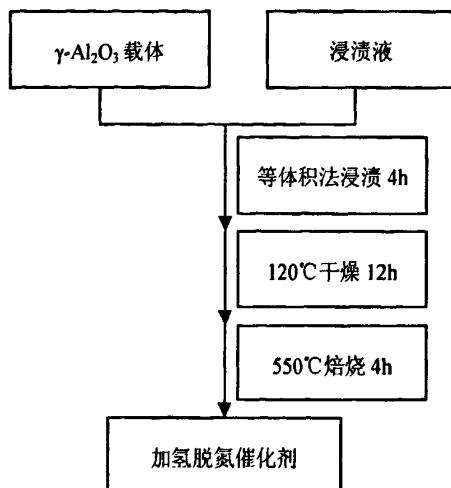


图 2-2 加氢脱氮催化剂制备的主要流程

Fig2-2 Process of preparing hydrodenitrogenation catalyst

### 2.2.2.2 浸渍液的配制

活性金属浸渍液组分为 Ni 和 Mo。金属组分前驱物采用仲钼酸铵和硝酸镍。浸渍液的配制方法为：先计算出等体积浸渍法所需要的浸渍液体积，然后将所需量的仲钼酸铵和硝酸镍溶于与一定量的氨水（25~28wt%）和水中使溶液总体积略少于所需浸渍液体积，加热至 80℃ 并快速搅拌直至溶液呈亮紫色，即稳定的 Ni-Mo-NH<sub>3</sub> 络合物形成。然后继续滴加少量氨水补足余下体积。最后将浸渍液在密闭容器放置至少 12h，若没有结晶析出，则浸渍液配制成功。反之，若浸渍液在温度下降时析出晶体，则说明 NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O 和 H<sub>2</sub>O 的配比不合适需要尝试改变氨水和水的配比，具体方法本文中不作累述。

## 2.3 催化剂表征

### 2.3.1 低温氮气吸脱附法(BET)分析孔结构性质

BET 表征采用美国麦克公司的 Micromeritics ASAP2020 型自动吸附仪。测试方案为：样品首先在 623K 下抽真空至 7~10μmHg 并预处理 8h，处理完毕后，回充氮气至常压，取出样品准确称进行测定。分析是在液氮温度（77K）下，以氮气为吸附质来测定样品的孔结构。

### 2.3.2 压汞法分析孔结构性质

压汞表征采用美国麦克公司的 AutoPore 型全自动压汞仪。测试方案为：样品在 90℃ 烘箱中保持 2 小时以上，脱除其中物理吸附的水和气体，才用步阶式方法分析，每升至

一个压力点后稳定 10 秒使汞填充。低压段分析从 50umHg 至 30psia，高压段从 30psia 到 33000psia，能准确测量 5.5nm 以上的孔结构。

### 2.3.3 扫描电子显微镜（SEM）分析表观形貌

SEM 表征采用日本日立公司 S-4800 冷场发射扫描电子显微镜。测试方案为：仪器加速电压设置为 5kV，将载体和催化剂从中间切开露出内部截面，通过显微镜观测截面上的表面形貌。

### 2.3.4 X-射线粉末衍射（XRD）分析晶相组成

XRD 表征采用荷兰帕纳科公司的新型 X’Pert PRO MPD X 射线衍射仪。测试方案为：Cu 靶 Ka 为辐射源，检测器为闪烁计数器，管流 40mA，管压 40KV，X 射线物相分析扫描速度为 8° /min，扫描范围为 0~85° 。

### 2.3.5 氨气程序升温脱附（NH<sub>3</sub>-TPD）分析表面酸量

NH<sub>3</sub>-TPD 表征采用美国 Quanta chrome 的 CHEMBET-3000 型 TPD/TPR 分析仪。测试方案为：TPD 分析固定每次样品装量均为 0.20g，样品先在流速为 100ml/min 的 He 气吹扫下，以 10°C/min 升温速度升至 500°C，恒温吹扫 0.5h，然后冷却降温至 80°C，在 80°C 吸附氨气 0.5h，氨气的气速为 1000ml/min。切换 He 吹扫，流速为 80ml/min，至导热监测器（TCD）基线平稳。从 80°C 以 10°C/min 的升温速度升至 600°C。记录谱图出峰情况，得到氨气吸附-温度曲线。根据脱附峰的温度比较样品酸中心的强弱，由峰面积得到样品中不同强度酸中心的相对酸量。

### 2.3.6 程序升温还原（TPR）分析氧化态金属可还原性

TPR 表征采用美国 Quanta chrome 的 CHEMBET-3000 型 TPD/TPR 分析仪。测试方案为：TPR 实验催化剂样品装填量为 0.2g，还原气为含氢气 10%，氩气 90% 的混合气，流量 100ml/min，从 50°C~1050°C，热导池检测。

### 2.3.7 吡啶吸附红外光谱（Py-IR）分析表面酸性位

Py-IR 分析使用了美国尼高力 Nicolet 公司 Nicolet-58SXC 型傅里叶变换红外光谱仪。测试方案为：将样品研成粉末状，一式两份，在 200°C 下焙烧 2-3 个小时脱水，一份放入干燥器做空白样，一份做以下处理：从马弗炉里取出后立刻放入真空干燥器，同时放入一小瓶吡啶。用真空泵抽真空 2 小时后，关紧干燥器的阀，停泵，放置 24 小时。把吡啶吸附后的样品放入真空干燥箱中，150°C 下干燥 1 小时，脱物理吸附的吡啶。以未

吸附吡啶的空白样作参比，进行漫反射红外扫描，扫描范围 4000-400cm<sup>-1</sup>，不同酸中心酸量的测定是通过 IR 谱图中吸收峰的面积进行计算。

### 2.3.8 原位红外光谱（FT-IR）分析表面羟基

FT-IR 分析采用美国 Thermo Nicolet 公司 NEXUS 型 FT-IR 红外光谱仪。测试方案为：将催化剂粉末在 300℃ 条件下脱水处理 4 小时，降至室温，扫描谱图作为背景。程序升温到 100℃ 进行真空脱附 ( $1\times10^{-3}$ ) 1 小时，然后分别冷却到室温，记录 3900~3400 cm<sup>-1</sup> 波数区域的红外光谱。采样时背景采用金背景，最后将两者的差谱得到该样品的 Py-IR 谱图。

### 2.3.9 油品中 S、N 含量测定

油品 S、N 含量测定采用德国 Elementar 公司生产的 VARIO EL III 型 CHNS/O 元素分析仪。测试方案为：采用动态闪烧，根据样品性质选择加氧时间，保证完全分解，样品经燃烧—氧化—还原后，经过吸附解析，由 TCD 检测。测量精度：CHNS≤0.1%（绝对误差）。

### 2.3.10 SEM-EDS 分析催化剂表面元素分布

SEM-EDS 分析采用 S-4800 冷场发射 SEM 扫描电子显微镜附带的 EDAXXM2 60S 能谱仪。测试方案为：对各个催化剂，截取一个较平整的横截面，沿三叶草的中心线均匀选取 10 个点进行 EDS 分析。

## 2.4 催化剂活性评价

### 2.4.1 原料油

催化剂活性评价所用的原料油为青岛炼化减压蜡油与焦化蜡油的混合油。其具体性质见表 2-3。

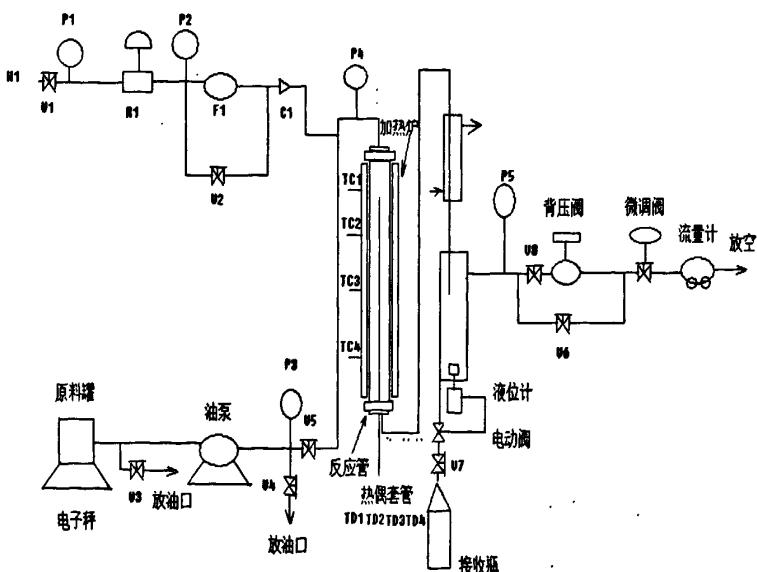
催化剂活性评价在 100mL 连续固定床高压反应器上进行，其装置和工艺流程如图 2-3 所示。装置主要由原料罐，进料泵，加热炉，反应器，高压气液分离器，低压气液分离器，湿式空气流量计等组成。其中不锈钢反应器长 140cm，内径 2.3cm。

表 2-3 催化剂评价所使用原料油的性质

Table 2-3 Properties of the feed used in the evaluation of HDN catalysts

项目	原料
密度/g·cm <sup>-3</sup>	0.91
馏程/℃	
IBP/10%/50%/90%	317.9/362.9/432.4/506.6/536.7
/FBP	
残碳/w%	0.8073
杂元素含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	
S	25600
N	1850
Fe	3.25
Ni	0.28
V	0.46

#### 2.4.2 催化剂评价装置



●-针形阀, □-压力调节器, P-压力表, C-单向阀, F-质量流量控制阀, TC-温度控制, TD-温度测量

图 2-3 100mL 连续固定床高压反应装置图

Fig 2-3 Scheme of 100mL high pressure micro-reactor

(U: 针型阀; R: 压力调节器; P: 压力表; F: 质量流量控制阀; TC: 温度控制;

TD: 温度测量)

催化剂的装填如图 2-4 所示: 其中反应器顶部装入球状的 LH-04 保护剂, 依次装入 17mL 齿球状加氢保护剂, 100mL 自制催化剂, 反应器底部装入 LH-04 保护剂。

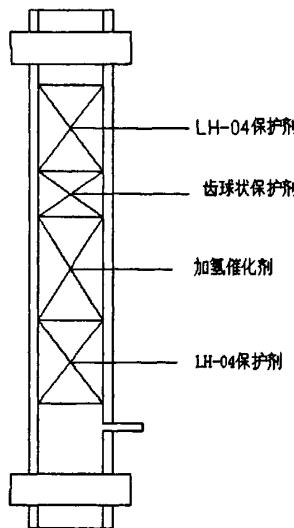


图 2-4 催化剂装填示意图

Fig2-4 Schematic diagram of catalyst loading

#### 2.4.2 催化剂的评价条件

由于本文所制备催化剂为氧化态催化剂, 因此在评价活性前需要对其进行器内湿法预硫化, 使之转变为具有活性的硫化态催化剂。本实验预硫化油为含 3wt%CS<sub>2</sub> 的航空煤油。

(1) 预硫化方案: 催化剂床层升温至 150℃, 在 1MPa 恒温 1 小时, 进行脱水干燥, 完成干燥后将系统压力升至 10MPa。然后保持氢油比 400:1, 空速 1.5h<sup>-1</sup> 进预硫化油, 待预硫化油通过催化剂床层后, 以 30℃/h 升温至 200℃恒温 2 小时; 以 30℃/h 升温至 230℃恒温 4 小时; 以 30℃/h 升温至 290℃恒温 6 小时; 以 30℃/h 升温至 340℃恒温 4 小时; 预硫化过程结束。

(2) 原料评价方案: 切换反应原料, 控制系统压力为 10MPa、氢油比为 700:1、空速为 1.5h<sup>-1</sup>, 待原料通过催化剂床层后以 30℃/h 升温至 370℃并开始稳定。稳定 8 小时后开始取样。

### 第三章 适宜孔结构 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体的制备方法研究

#### 3.1 前言

催化裂化原料加氢脱氮催化剂需要适宜的孔结构。Hammer 等<sup>[24]</sup>提出加氢处理催化剂对载体孔分布的要求与原料油的馏程有关。若孔径过小，可能导致内扩散限制；反之，如果孔径过大，会导致比表面积下降而影响活性金属组分在催化剂表面上的分散，也不利于催化剂活性的提高。

在目前的加氢领域，一般认为  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体需要具有较高的孔容<sup>[25]</sup>；此外，对馏分油加氢处理催化剂而言，若孔径分布集中在 4~10nm，最好为 3~8nm，对加氢脱氮有利；而渣油加氢脱氮催化剂则要求集中在 10~20nm，最好集中在 7~13nm<sup>[26]</sup>。由于催化裂化原料日趋重质化，因此本课题拟制备出具有较高比表面积和较大孔容的催化剂，且催化剂的平均孔径需介于馏分油与渣油加氢催化剂之间，约为 7~8nm，孔径主要集中在 4~10nm 范围内（大于 60%），以具有处理较重进料的能力。

催化剂的孔结构性质主要取决于其载体  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的性质，因此，制备一种具有适宜孔结构的催化剂的关键在于制备出适宜的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。然而，一般的市售  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体孔径和孔容难以达到催化裂化原料加氢脱氮催化剂要求，平均孔径和孔容均较小，因此，本章以市售拟薄水铝石为原料，在  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  成型过程中采用不同方法对孔结构进行调变，以制备具有较大孔容和孔径的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，考察了不同方法对孔结构的调变规律。

#### 3.2 不同拟薄水铝石制备的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体孔结构性质

分别以四种拟薄水铝石（PB-1~PB-4）作为原料，加入 3wt%（占干胶粉质量百分数）的田菁粉，混合均匀后，向其中添加一定量硝酸与水配比的溶液并充分混捏。然后在三螺杆挤条机上挤成叶片长度为 1.5mm 的三叶草型，待自然晾干后于烘箱中 120℃干燥 10~12h，最后在 550℃的马弗炉中焙烧 4h，取出后制成长度 3~5mm 的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体。

表 3-1 为不同拟薄水铝石制备的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  孔结构性质。从表中可以看出，在四种  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  比表面积差别不大的基础上，PB-4 制备的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  具有最大的平均孔径和孔容，分别达到 7.3nm 和 0.69ml·g<sup>-1</sup>。而以 PB-1 为前驱体制备的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的平均孔径和孔容仅为 5.7nm 和 0.55 ml·g<sup>-1</sup>，明显小于 PB-4 制备的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

图 3-1 为不同拟薄水铝石制备的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  孔径分布图。从图中可以看出，PB-4 制备

的  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4~10nm 范围孔分布最为集中，达到 73.4%，而 PB-1 制备的  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4~10nm 孔分布仅为 68.3%。

由此可见，不同拟薄水铝石制备的  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 孔容、孔径和孔分布均有明显差异。由于扩孔剂法是最主要的扩孔方法之一，但是扩孔剂加入量的增加会导致载体堆密度降低，机械强度下降，孔分布弥散，因此制备具有较大孔容、孔径和孔分布集中的  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 首先需要选择适宜的拟薄水铝石，以该拟薄水铝石为原料通过常规步骤制备的  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 应具有相对较大的孔容、孔径和相对集中的孔分布，以便能够在加入较少扩孔剂的情况下达成所需，降低扩孔剂对  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体的负面作用。

综合来看，PB-4 制备的  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 具有相对较大的孔容和孔径，更集中的孔分布，因此适宜作为催化裂化原料加氢脱氮催化剂载体的前驱体。

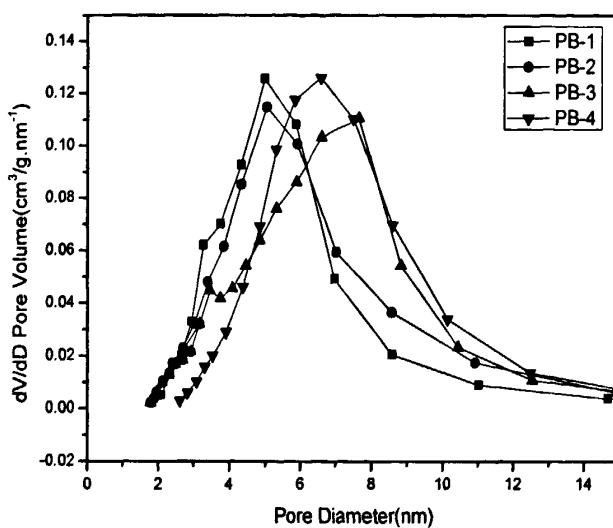
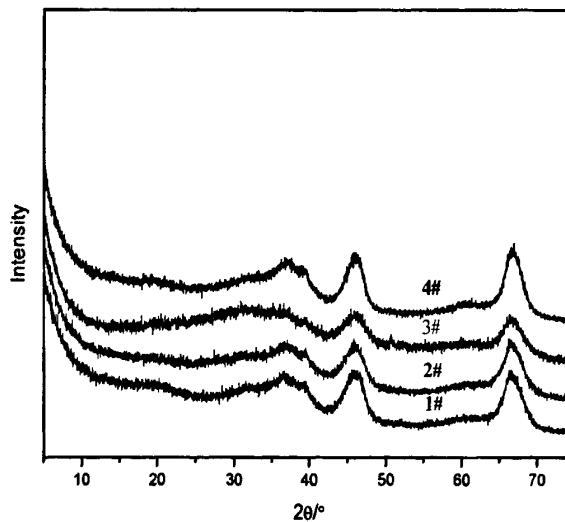
表 3-1 不同拟薄水铝石粉制备的  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 孔结构性质

Table 3-1 Textural properties of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared by different pseudo boehmites

项目	PB-1	PB-2	PB-3	PB-4
孔容/mL·g <sup>-1</sup>	0.55	0.58	0.63	0.69
比表面积/m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	297	290	296	271
平均孔径/nm	5.7	5.9	6.6	7.3
孔径分布/%				
<4nm	14.3	11.8	8.8	3.1
4~10nm	68.3	69.3	72.2	73.4
10~15nm	8.1	7.6	10.9	13.0
>15nm	9.3	13.0	8.1	7.2

图 3-2 为四种拟薄水铝石制备的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 X 射线晶相衍射谱图。从图中可以看出，四种氧化铝在  $2\theta=46^\circ$ 、 $67^\circ$  处均出现了明显的  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶相衍射峰，可见四种拟薄水铝石在 550℃焙烧温度下均形成活性 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶形即  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

从图 3-2 中还可以看出，PB-4 制备的  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 衍射峰最为尖锐，说明晶形最好，结晶度最高。最小的半高宽说明具有该  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 具有最大的晶粒度，而晶粒度越大，二次粒子所堆积而形成的孔也越大。因此，PB-4 制备的  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 具有最大的平均孔径，这与 BET 得出的结论一致。

图 3-1 不同拟薄水铝石粉制备的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  孔径分布Fig3-1 Pore distribution of  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  prepared by different pseudo boehmtes图 3-2 不同拟薄水铝石粉制备的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的 XRD 谱图Fig3-2 XRD patterns of  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  prepared by different pseudo boehmite

综合来看，PB-4 制备的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  为活性的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，且具有相对最大的孔容和平均孔径，4~10nm 孔分布也最为集中，因此最适宜作为 FCC 原料加氢脱氮催化剂载体的前驱体。

### 3.2 不同胶溶剂种类制备的 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 孔结构性质

拟薄水铝石的胶溶成型过程对  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体的孔结构性性能具有重要的影响。在加氢催化剂制备领域，胶溶剂一般是指在拟薄水铝石水凝胶中加入，使水凝胶解胶为溶胶的酸溶液。以拟薄水铝石干凝胶为原料制备氧化铝的过程中，通常也需要在拟薄水铝石挤压成型前添加一定量配比的酸与水的混合溶液混匀，目的是增加拟薄水铝石塑体的强度。然而，由于水的加入量通常不高，因而在此过程中酸溶液的主要起“粘结剂”的作用形成拟薄水铝石颗粒间键<sup>[27]</sup>，而不是“胶溶作用”（只有部分且不完全的胶溶），但习惯上依旧将其称作胶溶剂。本节分别以三种本领域常用的酸作为胶溶剂，考察了不同酸对成型的  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 孔结构的影响。

表 3-2 为不同酸成型的  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的孔结构性质。从表 3-2 可以看出，相同酸加入量的情况下，乙酸和柠檬酸胶溶成型的  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 具有较高的比表面积和孔容，6wt%的乙酸成型的  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 孔容达到  $0.68 \text{ ml.g}^{-1}$ ，比表面积达到  $362 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ，比 6wt% 硝酸成型的氧化铝孔容高出近  $0.1 \text{ ml.g}^{-1}$ ，比表面积高出  $30 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。图 3-3 为 6wt% 加入量时三种酸胶溶成型的  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 孔径分布，由图可见，三种  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 孔径分布的最大差别在 3~4nm 处，柠檬酸成型的  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在此范围内的孔最多，乙酸其次，硝酸最少。这是因为乙酸和多元羧酸类胶溶剂例如柠檬酸具有较大的官能团结构，在拟薄水铝石焙烧的过程中会氧化分解为气体从而产生一些孔<sup>[28]</sup>，使比表面积和孔容增大。而硝酸由于官能团较小，分解时难以产生大量  $>2.5 \text{ nm}$  的孔，因而其胶溶成型的氧化铝通过 BET 法测出的孔容和比表面积相对较小。这也解释了为何乙酸和柠檬酸成型的  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 具有相对更大的比表面积和孔容。

从表 3-2 中还可以看出，同种酸随着加入量的增加， $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的比表面积和孔容均有不同程度提高。Trimm 和 Stanislaus<sup>[27]</sup>发现在胶溶过程中，酸性胶溶剂极大的减少拟薄水铝石中  $>20 \text{ nm}$  孔，而保持 4~20nm 孔基本不受影响。一些观点根据无规则网络学说理论给予解释，认为随着胶溶剂的加入，使拟薄水铝石在成型焙烧过程中有杂离子进入到 Al-O 键形成的网络中，使原来的桥氧变为非桥氧，打断了 Al-O 之间的连接，形成断网，从而降低了  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体的表面张力，使孔壁塌陷<sup>[28]</sup>。显然，胶溶酸酸量的提高会造成更多的  $>20 \text{ nm}$  的中孔和大孔坍塌，变成小孔，因而  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 通过 BET 法测出的比表面积和孔容也越大。图 3-4 为不同酸量的乙酸和柠檬酸成型  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的孔径分布。从图 3-4 中可以看出，随着酸量的增加，乙酸和柠檬酸成型的  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在 3~4nm 处的孔增多，这

是因为更多的酸产生了更多3~4nm的孔。

表3-2 不同胶溶剂制备的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 孔结构性质

Table3-2 Textural properties of  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  prepared with different peptizing agent

性质	硝酸	硝酸	乙酸	乙酸	柠檬酸	柠檬酸
	3wt%	6wt%	3wt%	6wt%	3wt%	6wt%
孔容/ $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$	0.55	0.59	0.67	0.68	0.63	0.68
比表面积/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	297	330	348	362	338	370
平均孔径/nm	5.7	5.2	5.6	5.4	5.6	5.4
孔径分布/%						
<4nm	14.3	17.5	17.3	14.5	14.6	14.6
4~10nm	68.3	73.1	67.2	71.0	71.4	71.5
10~15nm	8.1	4.4	7.2	6.1	6.4	7.0
>15nm	9.3	5.0	8.3	8.4	7.6	6.8
强度/ $\text{N}\cdot\text{cm}^{-1}$	121	125	104	109	110	112

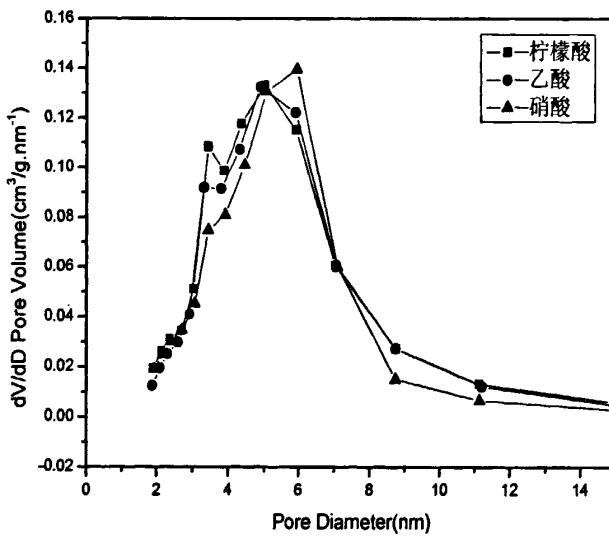
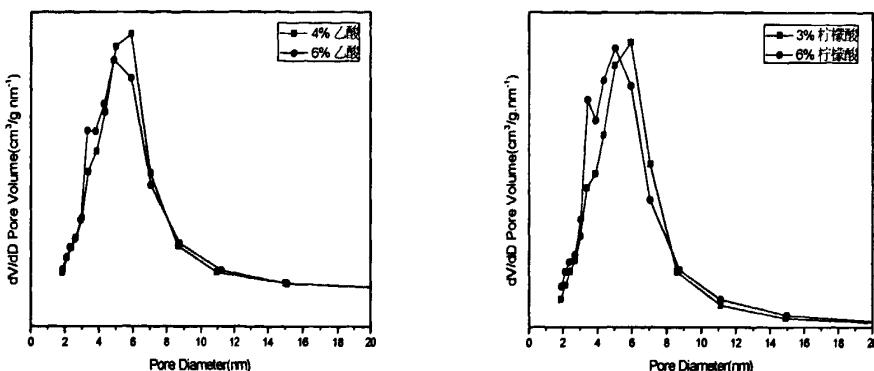


图3-3 不同胶溶剂成型的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 孔径分布

Fig3-3 Pore size distribution of  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  prepared by different peptizing acid

图 3-4 不同胶溶剂添加量成型的  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 孔径分布Fig3-4 Pore size distribution of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared with different acid addition amount

尽管乙酸或柠檬酸胶溶成型的  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 具有较高的孔容和比表面积，但机械强度相对于硝酸成型的  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 较差，易于在反应过程中损失。因此，考察了硝酸与乙酸或柠檬酸复合胶溶成型的氧化铝孔道性质。表 3-3 为两种复合胶溶剂成型的  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的孔结构性质。从表 3-3 可以看出，在加入量与单加硝酸或柠檬酸相近的情况下，两种复合胶溶剂成型的  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 同样具有较高的比表面积和孔容，同时，机械强度也有了一定程度的改善。考虑到柠檬酸是固体而乙酸是液体，因此，本文采用相对更易制备的硝酸与乙酸复合胶溶剂成型  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体。

表 3-3 不同复合胶溶剂成型的  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 孔结构性质Table3-3 Textural properties of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared by different peptizing agent

性质	硝酸 2wt%+乙酸 3wt%	硝酸 2wt%+柠檬酸 3wt%
孔容/mL·g <sup>-1</sup>	0.68	0.69
比表面积/m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	382	362
平均孔径/nm	5.4	4.9
孔径分布/%		
<4nm	18.7	22.1
4~10nm	65.0	68.3
10~15nm	7.6	4.5
>15nm	8.7	5.1
强度/N·cm <sup>-1</sup>	122	120

### 3.3 不同焙烧温度制备的 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 孔结构性质

焙烧（前驱物加热脱水）是 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>载体成型必不可少的一步。焙烧过程中，伴随着拟薄水铝石脱水的进行，不仅有Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>晶形的转变，同时还有Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>孔结构的形成和变化。因此，改变焙烧温度也可以作为调变 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的孔结构方法之一。

考察了三个不同焙烧温度（550℃，700℃，900℃）下制备的 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>孔结构性质。 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>在高温下会因烧结而造成孔壁的坍塌，温度越高，烧结程度越大，孔壁坍塌越严重；同时，高温烧结还会造成大部分<10nm孔的消失，逐渐转化成>10nm的中孔和大孔，从而使比表面积大幅降低<sup>[29]</sup>。表3-4为不同焙烧温度制备的 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>孔结构性质，图3-4为不同焙烧温度制备的 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>孔径分布。从表3-4和图3-4可以看出，随着焙烧温度从550℃升高到700℃， $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的比表面积和孔容大幅度下降，<4nm小孔大量减少，孔径分布向4~15nm移动，此时，小孔因烧结而消失是造成这一趋势的主要因素；当焙烧温度从700℃升高到900℃，小孔继续烧结，孔径分布从4~10nm向10~15nm方向移动，但此时比表面积却基本保持不变，孔容反而显著增大，这是因为此温度范围内，BET无法测出的>50nm孔因烧结而严重坍塌，生成了一些<50nm的孔。

表3-4 不同焙烧温度制备的 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>孔结构性质

Table3-4 Textural properties of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared with different calcination temperature

性质	焙烧温度/℃		
	550	700	900
孔容/mL·g <sup>-1</sup>	0.68	0.39	0.53
比表面积/m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	362	180	181
平均孔径/nm	5.5	6.3	8.4
孔径分布/%			
<4nm	17.3	9.5	2.4
4~10nm	67.2	71.9	24.7
10~15nm	7.2	9.4	58.6
>15nm	8.3	9.2	14.2
强度/N·cm <sup>-1</sup>	110	102	90

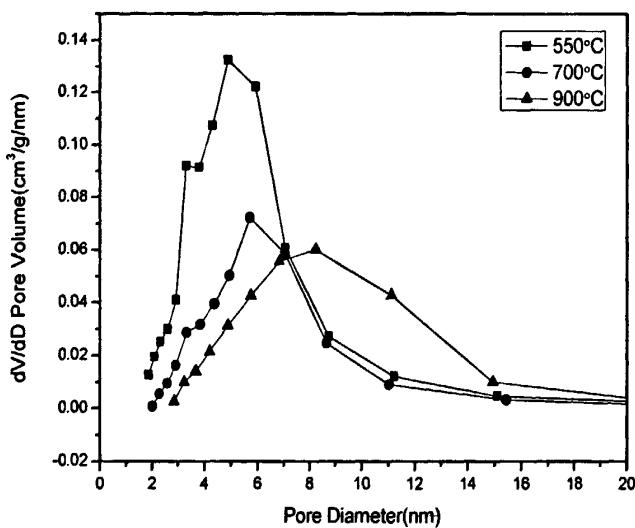
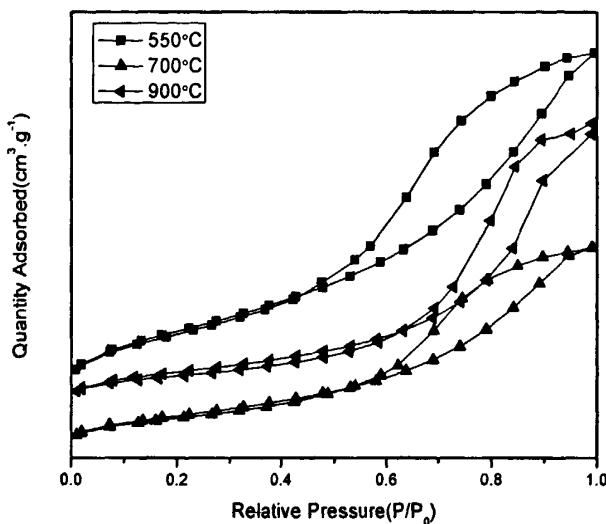
图 3-5 不同焙烧温度制备的  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 孔径分布Fig3-5 Pore size distribution of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared with different calcination temperature

图 3-6 为不同焙烧温度制备的  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体的吸脱附等温线，可以看出，随着焙烧温度的升高，吸脱附等温线由 IUPAC IV型向 V型转变，说明载体表面吸附能力下降<sup>[30]</sup>。另一方面，900℃焙烧温度下等温线的吸附、脱附支较陡，并且直立部分在一个窄的压力范围内基本保持平行，这是典型的 H1 型滞后环特征<sup>[31]</sup>，此类滞后环说明孔结构是由均一球形颗粒的团聚或堆积形成的，且孔道均一有序，为非墨水瓶孔；550℃焙烧温度下的等温线较平缓，是典型的 H2 型滞后环特征，说明孔径分布较宽，主要由墨水瓶孔组成<sup>[30]</sup>，一些观点认为，墨水瓶孔吸附亲和力大（因其较小的孔口尺寸），传质速率快（因其较大的孔腔尺寸）<sup>[32]</sup>。

尽管更高的焙烧温度可以制备出更大孔径的  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，但是比表面积和孔容也会大幅下降，4~10nm 范围的孔大量减少，孔分布弥散。因此综合考虑，本文中  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的焙烧温度选择常规的 550℃较为合适。

图 3-5 不同焙烧温度制备的  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  吸附-脱附等温线Fig3-5 Adsorption-desorption isotherms of  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  prepared with different calcination temperature

### 3.4 扩孔剂对 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 孔结构性质的影响

由于仅仅调变原料种类、胶溶剂种类及加入量、焙烧温度依旧难以得到平均孔径大于 7nm 并且 4~10nm 孔分布较为集中的  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  载体，因此还需要采用扩孔剂法对  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  孔结构进行调变以制备适宜作为 FCC 原料加氢脱氮催化剂载体的  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。扩孔剂法是操作简单且效果明显的  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  孔结构调变方法，应用十分广泛。

本节分别采用炭黑（粒径 13nm）和聚乙二醇（分子量 2000）作为两种物理扩孔剂，考察了其对制备的  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  孔结构的调变规律。

#### 3.4.1 炭黑改性的 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 孔结构性质

将不同量炭黑（0wt%，5wt%，10wt%，15wt%，20wt% 占拟薄水铝石质量）与拟薄水铝石及助挤剂田菁粉一并放入搅拌机中高转速混合 30 分钟至混合物颜色呈深黑，然后加入一定量配比的硝酸、乙酸、水的混合溶液混匀，然后在三螺杆挤条机上挤成叶片长度为 1.5mm 的三叶草型，待自然晾干后于烘箱中 120℃ 干燥 10~12h，最后在 550℃ 的马弗炉中焙烧 4h，取出后制成长度 3~5mm 的  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  载体。

表 3-5 为不同量炭黑制备的  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  孔结构性质。从表中可以看出，随着炭黑加入量的增加，孔容和平均孔径明显呈单调递增的关系，4~10nm 孔分布递减。当炭黑加入量为 5wt% 时，孔容为  $0.76\text{cm}^3/\text{g}$ ，孔径为 7.9nm，炭黑加入量为 10wt% 时，孔容增至 0.83

cm<sup>3</sup>/g, 孔径增至 8.6nm; 当炭黑加入量进一步从 10wt% 增加到 20wt% 时, 孔容和平均孔径继续增加至 0.96 cm<sup>3</sup>/g 和 9.7nm。此外, 从表 3-5 中还可以看出随着炭黑的加入,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的比表面积没有发生太大变化, 仅略有增加, 而机械强度随着炭黑加入量的增加而递减。

图 3-6 为不同炭黑加入量制备的  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 孔径分布。从图 3-6 中可以看出, 炭黑加入量为 5wt% 时,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 孔径分布图的轮廓与不加炭黑时没有明显区别, 仅仅整体略向右侧移动。当炭黑加入量增加至 10wt% 时, 可以发现孔径分布图上 10~15nm 处出现了一个新的峰, 随着炭黑用量继续增加, 此峰越来越明显且向 15~20nm 移动。

炭黑作为一种典型的物理扩孔剂主要起“填充物”的作用<sup>[27]</sup>, 即在焙烧时分解留下孔结构。然而炭黑分解能产生多大的孔通常并不是取决于其炭黑一次粒子的粒径大小, 而是取决于其二次粒子的粒径, 这是因为由于静电作用和粒间凝聚力的作用炭黑一次粒子往往聚集成链状而且进一步形成网状结构<sup>[33]</sup>, 也就是团聚体或称二次粒子。因此图 3-6 中的现象可以解释为<sup>[33]</sup>, 在较少的炭黑加入量时 (<5wt%), 炭黑链网状团聚体与带电铝胶接触, 使聚集的炭黑一次粒子静电力削弱, 因而随着混碾而分散, 此时起扩孔作用的因素决定于分散后炭黑一次粒子的大小, 所以炭黑扩孔作用不明显, 载体孔径变化不大。随着炭黑用量进一步增加, 炭黑原生粒子间凝聚力增大, 逐渐团聚成链网状二次粒子结构。从图 3-6 中可以看出, 随着炭黑加入量增加, 炭黑形成的孔集中于 15nm 左右, 与所用的炭黑二次粒子的粒径 13nm 基本一致, 说明炭黑的二次粒子粒径可以与其所产生的孔的大小相关联, 由于炭黑二次粒子可能吸附一些游离的一次粒子而增大, 因此所产生的孔会略大于炭黑二次粒子的粒径(如果产生的孔在焙烧时没有坍塌)。此外, 从图 3-6 中还可以看出, 随着炭黑加入量的增加,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中 4~10nm 的孔逐渐减少, 这可能是由于这部分孔在炭黑分解时被气体冲塌或与炭黑形成的孔合并。

表 3-5 不同炭黑加入量制备的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  孔结构性质Table 3-5 Textural properties of  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  prepared with different addition amount of carbon black

性质	13nm 炭黑加入量/wt%				
	0	5	10	15	20
孔容/mL·g <sup>-1</sup>	0.69	0.76	0.83	0.90	0.96
比表面积/m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	271	275	277	285	279
平均孔径/nm	7.3	7.9	8.6	8.8	9.7
孔径分布/%					
<4nm	3.1	2.5	2.0	2.1	1.4
4~10nm	73.4	65.4	52.6	47.2	41.0
10~15nm	13.0	23.3	31.8	27.3	23.3
>15nm	7.2	8.7	13.6	22.3	34.3
强度/N·cm <sup>-1</sup>	102	98	91	91	84

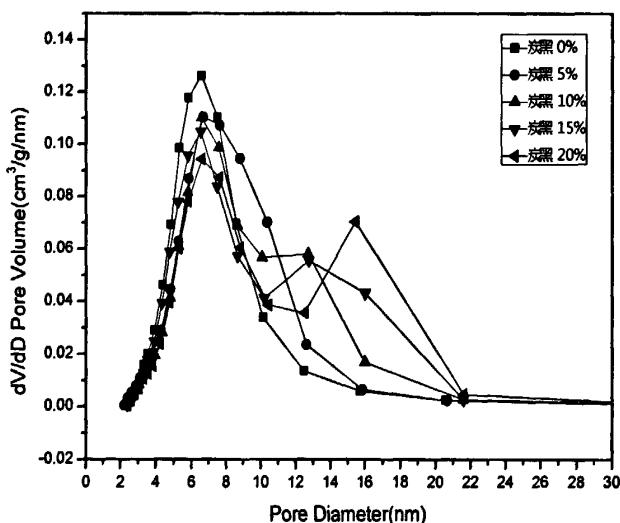
图 3-6 不同炭黑加入量制备的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  孔径分布Fig 3-6 Pore size distribution of  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  prepared with addition amount of carbon black

图 3-7 为不同炭黑加入量制备的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的吸附-脱附等温线。由图可知，各吸附-脱附等温线均为 IUPAC IV型，说明各  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  孔表面均有较强的吸附亲和力。随着炭黑加入量的增加，等温线的滞后环出现时的压力增大，说明孔径增大。此外，滞后环由

H2型逐渐向H1型转变，介于H1型和H2型之间。说明高炭黑加入量时， $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>孔结构来自于两方面，一是自身存在的孔径分布较宽的不规则墨水瓶孔，一是炭黑焙烧时分解产生的孔径分布集中的、较为均一有序的圆柱孔。

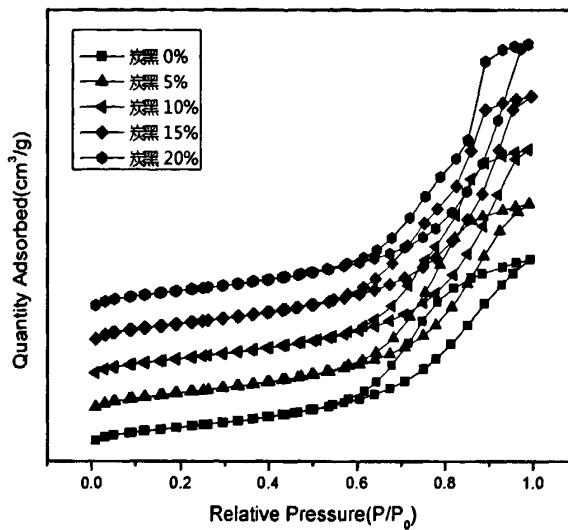


图 3-7 不同炭黑加入量制备的  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 吸附-脱附等温线

Fig3-7 Adsorption-desorption isotherms of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared with different addition amount of carbon black

综合看来，炭黑作为扩孔剂可以在保持  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 高比表面积不下降的基础上，显著的提高载体的孔径和孔容。由于当炭黑加入量为 5wt% 和 10wt% 时， $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的孔径已经达到 7.9nm 和 8.6nm，而且更高的炭黑加入量使  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 孔径分布不再集中于 4~10nm (<50%) 且使得载体堆积密度和强度下降，因此制备适宜作为 FCC 原料加氢脱氮催化剂载体的  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，炭黑加入量不应高于 10wt%。

### 3.4.2 聚乙二醇改性的 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 孔结构性质

将不同量的聚乙二醇 2000(0wt%, 5wt%, 10wt%, 15wt%, 20wt% 以拟薄水铝石质量计) 加入适量水中，搅拌至完全溶解，之后将 PEG2000 水溶液逐滴加入拟薄水铝石与田菁粉的混合物中并混匀，然后加入一定量配比的硝酸、乙酸、水的混合溶液混匀，在三螺杆挤条机上挤成叶片长度为 1.5mm 的三叶草型，待自然晾干后于烘箱中 120℃ 干燥 10~12h，最后在 550℃ 的马弗炉中焙烧 4h，取出后制成长度 3~5mm 的  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体。

表 3-6 为不同 PEG2000 加入量制备的  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 孔结构性质。从表 3-6 可以看出，随

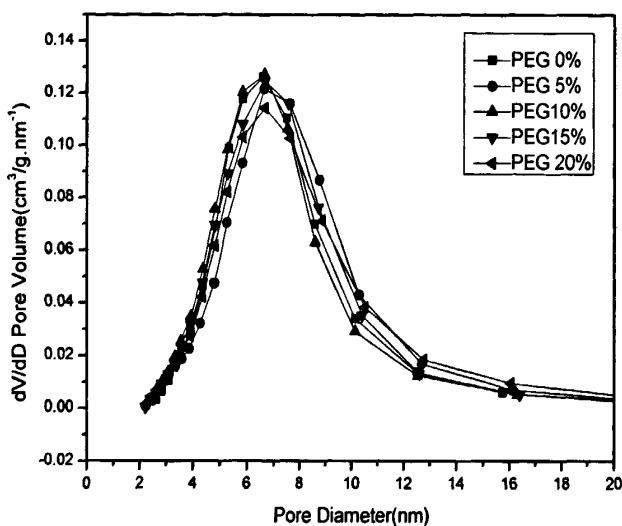
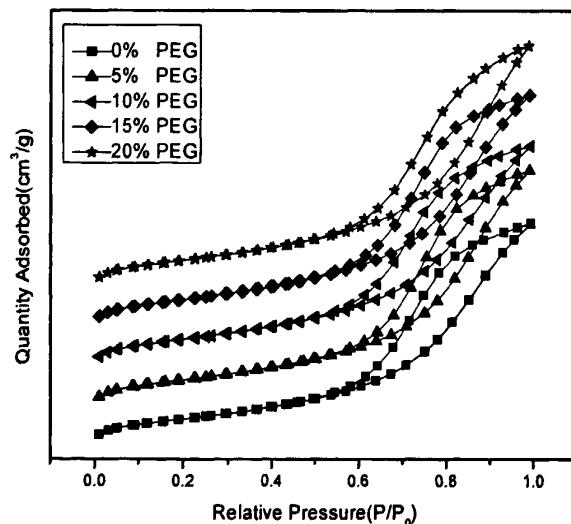
着 PEG 加入量的增加，氧化铝的比表面积和孔容没有发生明显变化，仅略有增大，平均孔径的变化没有发现规律。从孔径分布百分比数据中可以看出  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  中 $>15\text{nm}$  的孔所占比例明显增多，考虑到随着 PEG 的加入， $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  孔容略有增加，因此可以认为 $>15\text{nm}$  的孔数量增多。

图 3-8 为不同 PEG2000 加入量制备的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  孔径分布。从图 3-8 中可以看出，不同 PEG2000 加入量制备的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  孔径分布图轮廓没有太大变化，加入 10wt%PEG2000 时孔径分布整体略微向小孔方向移动，当加入量达到 20wt% 时，孔径分布整体又向大孔方向略微移动。图 3-8 为  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的 BET 法  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线。从图中可以看出，PEG2000 的加入并没有改变 IUPACIV型等温线和 H2 型滞后环的类型，孔结构依旧以墨水瓶孔为主。

表 3-6 不同聚乙二醇 2000 加入量制备的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  孔结构性质

Table3-6 Pore properties of  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  prepared with different addition amount of PEG2000

性质	PEG2000加入量/wt%				
	0	5	10	15	20
孔容/ $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$	0.69	0.73	0.70	0.72	0.75
比表面积/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	271	267	273	275	271
平均孔径/nm	7.3	7.7	7.0	7.3	7.8
孔径分布/%					
<4nm	3.1	3.0	4.2	3.7	3.2
4~10nm	73.4	69.1	73.6	73.5	66.0
10~15nm	13.0	16.4	11.8	13.0	16.1
>15nm	7.2	11.5	10.4	9.9	14.7
强度/ $\text{N}\cdot\text{cm}^{-1}$	102	104	96	97	95

图 3-8 不同聚乙二醇 2000 加入量制备的  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 孔径分布Fig3-8 Pore size distribution of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared with addition amount of PEG2000图 3-9 不同聚乙二醇 2000 加入量制备的  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 吸附-脱附等温线Fig3-9 Adsorption-desorption isotherms of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared with different addition amount of PEG2000

尽管 PEG 等高分子聚合物对  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 孔结构的调变方式与炭黑类扩孔剂不尽相同，但理论上所有的水溶性高分子聚合物都会至少因起到“填充物”作用而在氧化铝内部产生一些孔道<sup>[27]</sup>，但是 BET 氮气吸脱附法结果并没有显示新孔结构的产生，那么原因只

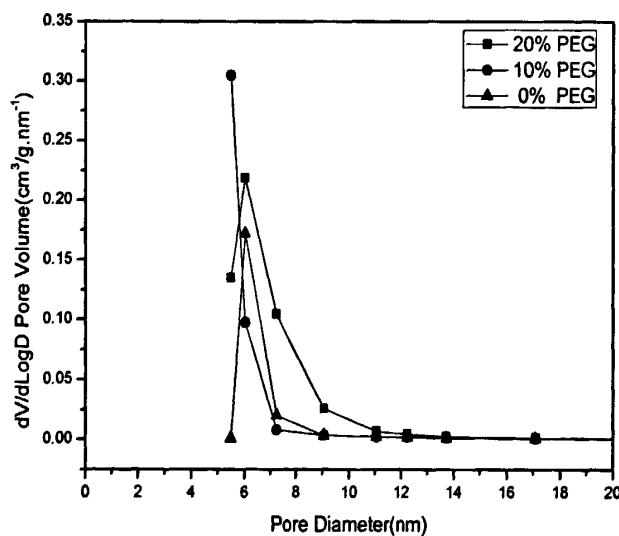
能是聚乙二醇 2000 产生的孔大于 BET 法能测到的最大值（约 40nm）。因此，用可以测量大孔的压汞法考察了不同 PEG 加入量（0 wt%，10 wt%，20 wt%）成型的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  孔结构性质和孔径分布，列于表 3-7。从表 3-7 中可以看出，随着 PEG2000 加入量的增加， $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  压汞法比表面积和孔容均明显增大，平均孔径与 BET 结果一样变化不大。PEG 加入量为 20wt% 时， $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的比表面积达到  $333\text{m}^2/\text{g}$ ，孔容达到  $0.70\text{m}^3/\text{g}$ ，远高于不加 PEG 时的比表面积  $150\text{ m}^2/\text{g}$  和孔容  $0.29\text{ m}^3/\text{g}$ 。从孔径分布百分比中可以看出  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  中大于 100nm 的大孔所占的比例显著增加，而 5.5~10nm 孔所占比例降低，10~100nm 孔所占比例没有明显变化。

图 3-10 为不同 PEG2000 加入量成型的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  孔径分布图。从图中可以看出，PEG2000 的加入使 5~15nm 范围内的孔增加。其中，加入量为 10wt% 时，增加的孔主要分布于 5.5~8nm，当加入量达到 20wt% 时，5.5~15nm 范围内孔整体明显增多，孔径分布略向大孔方向移动，这与 BET 法所观察到的趋势相似。表 3-8 为  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  不同范围孔径的孔所占孔容的大小。从表 3-8 中可以看出，加入 PEG2000 后， $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  增加的孔的孔径主要分布在两个范围内，一个是 5.5~15nm，另一个是大于 1000nm，而 15~1000nm 范围内的孔的数量基本没有增加。Trimm 和 Stanislaus<sup>[27]</sup> 认为水溶性聚合物的扩孔机理主要有三个方面，一是通过聚合物桥的作用连结两个或多个颗粒使颗粒团聚程度增大，使颗粒间孔（4~40nm）增多，而团聚体间的孔（40~200nm）减少，二是通过作为“填充物”被烧掉而造出新的孔。本文认为这部分孔的大小与水溶性聚合物亲水亲油的性质有关。对于没有 CMC 值、完全亲水的 PEG 来说，当浓度较低时（<20wt%），由于无法形成胶束，大部分分子链倾向于伸展在水中，从而不能在分解时产生较大的孔，只有当达到非常高的浓度时分子链才会成蜷缩状。而对于一些表面活性剂类聚合物来说，达到 CMC 值时就会形成胶束，从而在分解时产生一些大孔。因此，PEG 加入后，大于 1000nm 孔的产生不是由于“填充物”作用，而是由于 PEG 起到一种稳定大孔骨架的作用，使原粉中所含有的大孔在干燥、焙烧时不易坍塌。然而，BET 氮吸附法无法测出 1000nm 以上的大孔，因此造成了其与压汞法测得的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的孔容和比表面积有较大差异。显然，相对于主要产生大孔的表面活性剂类聚合物，PEG2000 所产生的孔集中于 5.5~15nm，更适合用于制备催化裂化原料加氢脱硫或脱氮催化剂载体  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

表 3-7 不同聚乙二醇 2000 加入量制备的 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>孔道性质(压汞法)Table 3-7 Textural properties of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared with different addition amount of PEG2000

(mercury porosimetry method)

性质	PEG2000加入量/wt%		
	0	10	20
孔容/mL·g <sup>-1</sup>	0.29	0.40	0.70
比表面积/m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	150	200	333
平均孔径/nm	7.7	8.0	8.4
孔径分布/%			
5.5~10nm	85.5	75.0	78.8
10~30nm	7.1	4.7	8.8
30~100nm	2.0	0.9	1.5
>100nm	5.0	19.4	10.8

图 3-10 不同 PEG2000 加入量制备的 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>孔径分布(压汞法)Fig 3-10 Pore size distribution of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared with different addition amount of PEG2000

(mercury porosimetry method)

表 3-8 不同聚乙二醇 2000 加入量制备的  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 孔容分布（压汞法）

Table 3-8 Pore volume distribution of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared with addition amount of PEG2000  
(mercury porosimetry method)

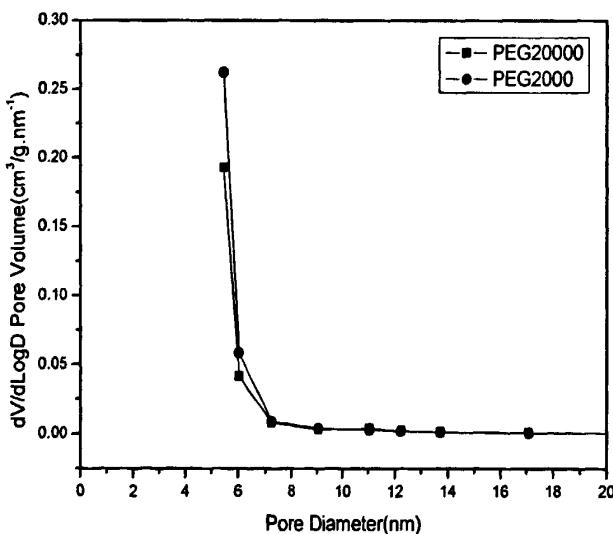
孔径/nm	孔容/cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup>		
	PEG0wt%	PEG10wt%	PEG20wt%
5.5~15	0.26	0.32	0.60
15~1000	0.01	0.01	0.01
>1000	0.01	0.08	0.09

继续考察了分子量对水溶性聚合物扩孔能力的影响。重新选取一种拟薄水铝石干胶粉，添加 PEG2000 和 20000 各 20wt%，制备了  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体。表 3-9 为不同分子量 PEG 制备的  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 孔结构性质。从表中可以看出，添加 PEG20000 所制备的  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 孔容为 0.25ml/g，比表面积为 119m<sup>2</sup>/g，低于添加 PEG2000 所制备的孔容为 0.32ml/g，比表面积为 158m<sup>2</sup>/g 的  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。图 3-11 为不同分子量 PEG 制备的  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 孔径分布图。从图中可以看出，分子量相差悬殊的两种 PEG 制备的  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的孔径分布差异主要体现在 5.5~8nm。表 3-10 为  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中不同孔径的孔所占孔容，从表中可以看出，PEG20000 制备的  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 5.5~15nm 孔减少，而大于 15nm 的孔的数量基本没有变化。这可能是因为不同分子量的 PEG 分子只是长度不同，而且 PEG 链在较低浓度的情况下倾向于以伸展状溶解在水中，因此它们被烧掉后形成的孔的孔径不会有太大区别。此外，虽然本文不能确定为什么更大的 PEG 分子量却产生更小的孔容，但是至少可以认为在加入量较低(<20wt%)时聚合物分子量的大小对于>15nm 孔的形成没有什么影响。

表 3-9 不同分子量聚乙二醇制备的 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>孔结构性质(压汞法)Table 3-9 Pore properties of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared with PEG of different molecular weight

(mercury porosimetry method)

性质	PEG 分子量	
	2000	20000
孔容/mL·g <sup>-1</sup>	0.32	0.25
比表面积/m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	158	119
平均孔径/nm	8.2	8.4
孔径分布/%		
5.5~10nm	72.0	69.0
10~30nm	6.9	9.2
30~100nm	2.0	2.7
>100nm	19.2	19.0

图 3-11 不同分子量聚乙二醇制备的 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>孔径分布(压汞法)Fig 3-11 Pore size distribution of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared with PEG of different molecular weight

(mercury porosimetry method)

表 3-10 不同分子量聚乙二醇加入量制备的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  孔容分布（压汞法）Table 3-10 Pore volume distribution of  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  prepared with PEG of different molecular weight  
(mercury porosimetry method)

孔径/nm	孔容/cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup>	
	PEG2000	PEG20000
5.5~15	0.26	0.20
15~1000	0.01	0.00
>1000	0.06	0.05

综合看来，BET 法和压汞法测得的 PEG 扩孔的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  孔结构性质并不十分一致，随着 PEG2000 加入量的增加，BET 法测出的孔容和比表面积增加较小，而压汞法得出的结果却是增加较大；对于孔径来说，BET 法测出的结果是变化不明显且无规律，而压汞法结果虽然显示随着 PEG 加入量的增大， $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的孔径递增，但添加 20wt%PEG 时的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  孔径也仅比不加 PEG2000 的增大了 0.7nm。由于提高孔径是本文扩孔的主要目的，因此，相对于炭黑，PEG2000 不是合适的扩孔剂，不适于用来制备 FCC 原料加氢脱氮催化剂载体。

### 3.5 本章小结

本章通过调变拟薄水铝石原料、胶溶剂、焙烧温度、扩孔剂这些  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  成型的关键要素对如何制备出适于 FCC 原料加氢脱氮催化剂载体进行了系统研究，并得到如下结论：

1. 不同拟薄水铝石粉制备出的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  孔结构性质有较明显的差异，其中，PH-4 为原料制备的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  具有最大的孔容和平均孔径。
2. 乙酸等无机酸胶溶成型的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  相对于硝酸等有机酸来说具有较大的孔容和比表面积，但是侧压强度相对较小，因此添加复合酸胶溶剂可以成为一种折中式的优选。
3. 较高的焙烧温度能产生较大孔径的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体，但是考虑到比表面积和孔容的严重下降，因此 550℃是制备载体的最佳焙烧温度。
4. 物理扩孔剂炭黑和 PEG2000 均可使  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体在维持高比表面积的基础上提高孔容和平均孔径。添加 10wt%的 13nm 炭黑就可以使载体平均孔径提高 1.3nm，而 PEG2000 在 20wt%的加入量时才可以使载体平均孔径提高 0.7nm，且产生了很多 1000nm

以上的不必要的大孔，因此这两种扩孔剂中炭黑更加适合于制备 FCC 原料加氢脱氮催化剂载体。

## 第四章 硼对 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体表面酸性调变作用研究

### 4.1 前言

在加氢脱氮催化剂制备领域，常用一些助剂对 NiMo(W)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  进行改性，主要目的是调变催化剂表面酸性以及改善金属分散状态，以提高催化剂的 HDN 活性。其中，磷是最常用的助剂，对于 P 改性催化剂，早已有大量学者进行过深入的研究<sup>[16-19]</sup>。此外也有工业催化剂采用氟或硼作为助剂。对于 F 改性催化剂，多数观点都认为 F 通过使  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  表面产生 Brønsted 酸中心而提高催化剂的 HDN 活性<sup>[20]</sup>。然而，对于 B 提高催化剂 HDN 活性的原因，目前仍然研究的较少且分歧很大。例如 Sato<sup>[34]</sup>认为 B 改性可以使  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  表面产生 Brønsted 酸中心<sup>[35]</sup>，从而提高催化剂活性。而 Flego 和 O’Neil<sup>[35]</sup>却认为，B 改性并不能使  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  表面产生 Brønsted 酸中心，只能提高 Lewis 酸酸度。Li<sup>[36]</sup>认为 B 改性催化剂 HDN 活性的提高是由于其他作用例如减弱了载体与金属组分的相互作用力。可见分歧主要在于 B 改性  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  表面的酸中心类型以及是否因此而提高了催化剂 HDN 活性。产生的分歧的主要原因可能在于各研究中 B 的引入方式和引入量不同， $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  及催化剂酸性的表征条件也差异很大。本章通过浸渍法向  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  中引入硼酸(0wt%~5wt%以  $\text{B}_2\text{O}_3$  占纯  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  质量计)实现载体硼改性，考察在此加入方式和加入量的情况下，B 对  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  表面物化性质尤其是酸性的影响及调变规律。

### 4.2 硼对 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 孔结构性质的影响

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体浸渍硼酸进行改性势必会对其孔结构产生影响。由于催化裂化原料加氢脱氮催化剂载体需要具有较大孔容、孔径和比表面积，因此如果硼酸严重破坏了  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的孔结构，就不适宜作为改性助剂。本节对不同硼含量改性的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  进行 BET 氮气吸脱附实验，考察 B 对  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体孔结构性质的影响。

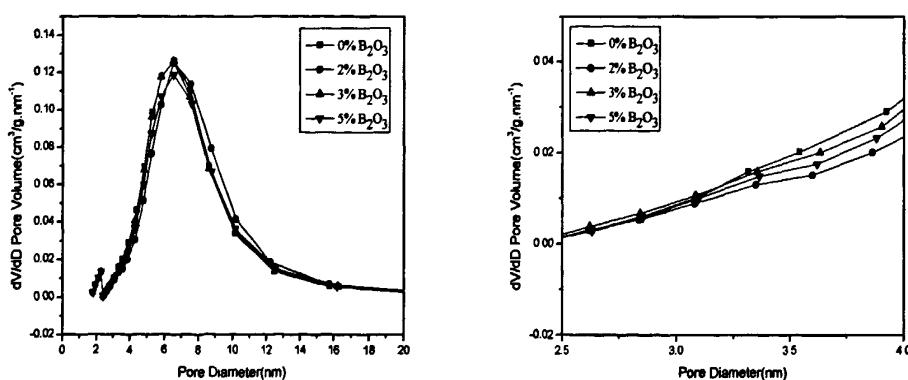
表 4-1 是不同 B 含量改性的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  孔结构性质。从表 4-1 中可以看出，随着 B 含量从 0wt%增加到 5wt%， $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体的孔容从 0.74ml/g 降到 0.68ml/g，比表面积也从 271m<sup>2</sup>/g 降到了 260m<sup>2</sup>/g。Ramirez 和 Castillo<sup>[37]</sup>认为 B 改性  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  比表面积和孔容下降的原因是  $\text{B}_2\text{O}_3$  颗粒占据了微孔或堵塞了微孔孔口。但是从 B 改性  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  孔径分布图(图 4-1)中可以看出，随着 B 的引入，2.5~4nm 孔按各自所占比例减少，并没有出现某一范围内的小孔由于堵塞而大量减少的现象。因此可以认为，B 改性  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  比表面积和

孔容下降不是由于 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒占据了微孔或堵塞了微孔孔口,而是 B 物种在  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 内孔表面均匀分散的结果。

由于浸渍硼酸并没有严重降低  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的比表面积和孔容,因此 B 具有成为适宜 FCC 原料加氢脱氮催化剂助剂的基础。

表 4-1 不同硼含量改性的  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 孔结构性质Table 4-1 Textural properties of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared with different boron content

性质	$B_2O_3$ 含量/wt%			
	0	2	3	5
孔容/ $mL\cdot g^{-1}$	0.74	0.72	0.70	0.68
比表面积/ $m^2\cdot g^{-1}$	271	262	267	260
平均孔径/nm	7.3	7.7	7.4	7.5
孔径分布/%				
<4nm	3.1	2.8	3.2	3.3
4~10nm	73.4	75.1	75.5	75.1
10~15nm	13.0	14.5	13.2	13.9
>15nm	7.2	7.6	8.1	7.7

图 4-1 不同硼含量改性的  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 孔径分布Fig 4-1 Pore size distribution of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with different boron content

### 4.3 硼对 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶相的影响

X 射线衍射法(XRD)是用来检测催化剂或载体中存在的不同晶相的一种重要表征手段。本节对不同 B 含量改性  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  进行 XRD 分析，考察 B 物种在  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  表面上的晶形及对  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  晶形的影响。

图 4-2 为不同 B 含量改性  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的 XRD 谱图。从图 4-2 中可以看出， $2\theta=37^\circ$ 、 $46^\circ$ 、 $67^\circ$ 附近出现了较强衍射峰，此三个峰为典型的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  晶相衍射峰。此外，没有明显的  $\text{B}_2\text{O}_3$  晶相衍射峰出现，因此可以认为直到 5wt%，硼物种依然能在  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  表面上较好分散，没有产生大块的体相  $\text{B}_2\text{O}_3$  晶体，这与  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的 BET 氮气吸脱附试验结果完全一致。

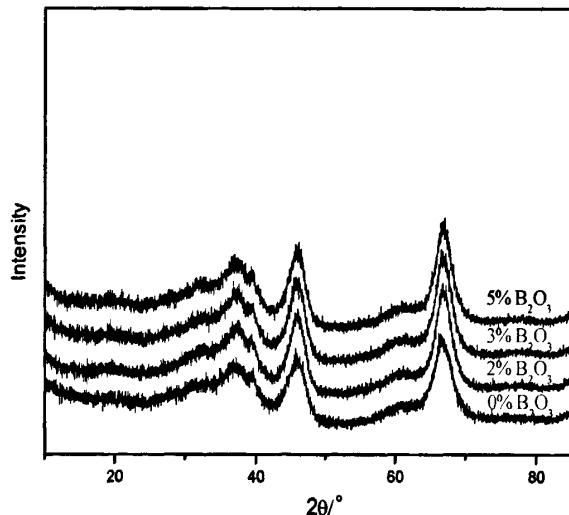


图 4-2 不同硼含量改性的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  XRD 谱图

Fig4-2 XRD patterns of  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  with different boron content

为了进一步探究硼元素在  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体中的存在位置，计算了不同 B 含量的氧化铝载体的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  相晶包参数，计算公式见公式 (4-1)：

$$a=b=c=d \times \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (4-1)$$

式中：d — 晶面间距，A

a、b、c — 晶胞参数

h、k、l — 晶面；

图 4-3 为 B 改性  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的晶胞参数。从图 4-3 中可以看出，随着 B 含量的增加，

$\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体的晶包参数基本上恒定，说明浸渍法引入 B 元素对载体进行改性，B 主要存在于  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的表面，没有进入  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶胞，因此对晶胞参数没有太大影响。结合 XRD 谱图 4-2，可以认为 B 在载体焙烧时既没有进入  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 体相晶格也没有在表相生成大块 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体颗粒，而是以一种无定形 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 结构单层高度分散在  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面。

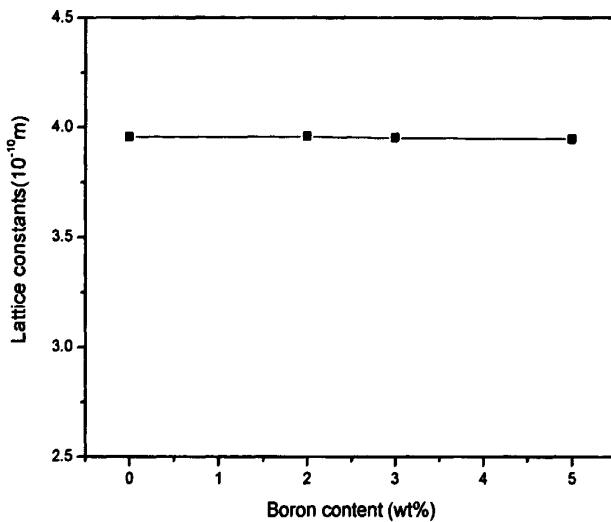


图 4-3 硼改性  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体晶胞参数

Fig4-3 Lattice constants of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared with different boron content

#### 4.4 NH<sub>3</sub>-TPD 法对硼改性 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面酸性分析结果

本节通过氨气程序升温脱附法(NH<sub>3</sub>-TPD 法)对不同 B 含量改性  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面酸中心强度和相对数量进行分析。NH<sub>3</sub>-TPD 法是用来测定固体表面酸性的一种常用方法。NH<sub>3</sub> 可以通过物理和化学吸附的方法吸附在催化剂或载体表面。物理吸附的 NH<sub>3</sub> 在低温下即可脱附，而化学吸附在表面酸中心上的 NH<sub>3</sub> 在更高的温度下才能脱附。文献上通常把 NH<sub>3</sub> 在固体表面酸中心上脱附的温度分为三个范围，即 100~250℃，250~350℃，350~500℃，分别对应着催化剂表面的弱酸中心，中强酸中心和强酸中心<sup>[38]</sup>。另一方面，脱附峰的强度和峰面积与催化剂酸中心的数量成正比，如果峰强和峰面积大，则说明酸性位数量也多，反之亦然。

图 4-4 为不同 B 含量改性  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 NH<sub>3</sub>-TPD 曲线。从图中可以看出，随着 B 含量的增加， $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体 250~350℃ 范围内的中强酸酸中心数量明显递减。并且，脱附温度直到 700℃ 时各  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体都还有 NH<sub>3</sub> 脱附峰，说明  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 具有比 350~500℃ 更高的

强酸中心。

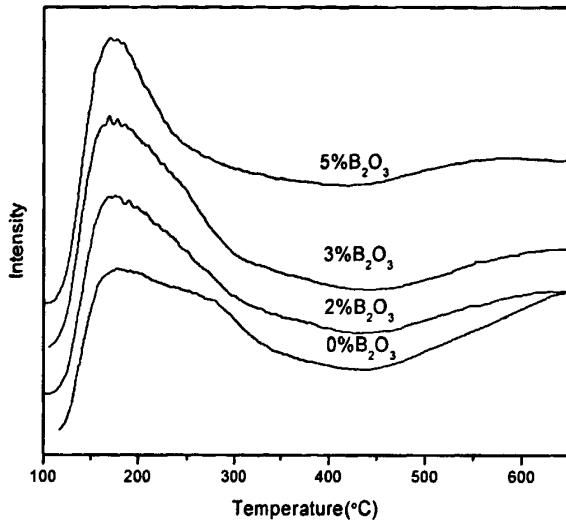


图 4-4 不同硼含量改性的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-NH}_3$ -TPD 曲线

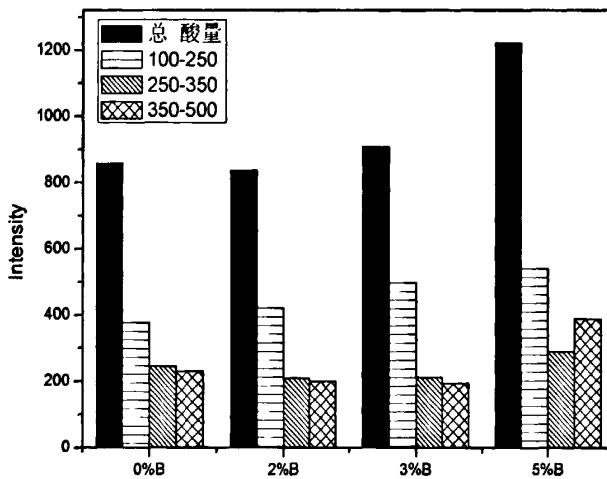
Fig4-4  $\text{NH}_3\text{-TPD}$  profiles of  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  with different boron content

按 100~250°C, 250~350°C, 350~500°C 对应弱、中强、强酸中心的定义对 TPD 曲线这三个温度范围进行峰面积积分，求出各载体总酸量相对值以及各酸中心占总酸中心的比例，列于表 4-2（定义不含 B 的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  总酸量为 100）。从表中可以看出，当 B 含量从 0wt% 增加到 3wt% 时， $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  表面的弱酸所占比例递增，中强酸和强酸酸量所占比例则呈递减关系，总酸量变化不大。当 B 含量继续增加到 5wt% 时，弱酸所占比例反而减少，强酸和中强酸酸量所占比例大幅增加，总酸量也明显增加，约 1.4 倍于其他三种 B 含量的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

图 4-5 为不同 B 含量改性  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  表面各类酸中心相对数量柱状图。从图中可以看出，随着 B 含量的增加， $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  表面弱酸酸量始终增加，中强酸和强酸数量在硼含量小于 3wt% 时递减，然而在 5wt% 时却大幅增加。

表 4-2 不同硼含量  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 酸中心分布Table 4-2 Acid sites distribution of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with different boron content

$B_2O_3$ 含量 wt%	总酸量	酸分布/%		
		100~250°C	250~350°C	350~500°C
0	100	44	29	27
2	98	50	25	24
3	106	55	23	21
5	142	44	24	32

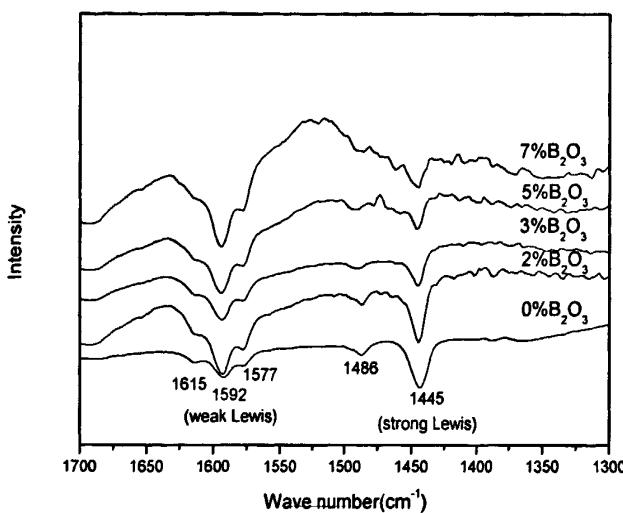
图 4-5 不同硼含量改性  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的相对酸量柱状图Fig 4-5 Histogram of relative acid amount of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with different boron content

#### 4.5 Py-IR 法对硼改性 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面酸性分析结果

吡啶吸附-红外光谱法(Py-IR)是用来表征固体表面 Lewis 酸和 Brønsted 酸的最重要方法。图 4-6 为不同 B 含量的  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体在室温下吸附吡啶后的 IR 光谱图。对于  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体，图中所出现的位于 1445, 1592, 1615, 1577, 1486 cm<sup>-1</sup> 处的峰均代表 Lewis 酸中心。其中 1592 cm<sup>-1</sup> 处的峰代表弱 Lewis 酸中心(siteII)，即配位不饱和的六面体铝离子 [PyL]<sub>o</sub>；其它三个峰：1445, 1486, 1577 cm<sup>-1</sup> 代表强 Lewis 酸中心<sup>[48]</sup>。从图中还可以看

出，直到 B 含量 7wt% 时  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体的 IR 谱图上依旧没有出现吡啶离子与 Brønsted 酸中心作用所形成的 1540, 1639 $\text{cm}^{-1}$  处  $\text{PyH}^+$  的 C-C(N) 振动峰，也没有出现归属于 Lewis 酸和 Brønsted 酸中心共有的以及少量以氢键形式吸附的吡啶分子所形成的 1493  $\text{cm}^{-1}$  处的 C-C(N) 振动峰。在 4.2 节与 4.3 节中曾提到， $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  浸渍  $\text{H}_3\text{BO}_3$  后，焙烧时  $\text{H}_3\text{BO}_3$  倾向于以无定形  $\text{B}_2\text{O}_3$  高度分散在  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  表相。 $\text{B}_2\text{O}_3$  与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  相似，尽管表面-OH 具有解离出  $\text{H}^+$  的能力，但是其酸性不强，因而无定形  $\text{B}_2\text{O}_3$  在非水合状态下也不会显示出 Brønsted 酸性而是由于 B 缺电子原子的特性而展示出纯粹的 Lewis 酸性。因此本文认为，至少在 B 含量小于 7wt% 时，改性  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  在高温脱水后不会出现 Brønsted 酸中心。

表 4-3 为谱图中各主要峰的峰面积积分值。从表中可以看出，随着 B 含量从 0wt% 增加到 5wt%，B 改性的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  表面弱 Lewis 酸中心(1592  $\text{cm}^{-1}$ )与强 Lewis 酸中心(1445  $\text{cm}^{-1}$ ) 数量之比明显减小，从 3.6 递减到 0.38，而当 B 含量继续增加到 7wt% 时，此比例从 0.38 增加至 0.49，可以认为略有回升。由此可以得出两个结论，一是 B 含量<5wt% 时， $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  表面弱 Lewis 酸与强 Lewis 酸酸量之比递增，原因可能是 B 的引入使  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  中原有的强 Lewis 酸中心被无定形  $\text{B}_2\text{O}_3$  表面较弱的 L 酸中心所取代。二是当 B 含量>5wt% 时，可能是 B 在  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  表面单层分散量趋于饱和的结果， $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  表面弱 Lewis 酸所占比例反而减少。这两点结论均与  $\text{NH}_3\text{-TPD}$  法得出的结论在趋势上非常一致。然而在强酸与弱酸的具体比例上两种表征手段所得出的数据差别较大，这是因为两种分析手段中对强酸与弱酸的划定范围不同，且在处理  $\text{NH}_3\text{-TPD}$  数据时沿用习惯上的方法而并没有考虑>500°C 的强酸酸量，在处理 Py-IR 数据时也没有将所有类型的 L 酸计算在内。

图 4-6 不同硼含量的  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体吡啶-红外谱图Fig4-6 Py-IR spectra of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with different boron content表 4-3 不同硼含量  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 酸性位分布Table4-3 Acid sites distribution of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with different boron content

硼含量/wt%	强 L 酸(1445cm <sup>-1</sup> )	弱 L 酸(1592cm <sup>-1</sup> )	强 L 酸/弱 L 酸
0	7.429	1.993	3.637
2	2.939	2.451	1.199
3	1.897	2.423	0.783
5	0.972	2.566	0.378
7	1.343	2.718	0.494

## 4.6 DRIFT 法对硼改性 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面羟基分析结果

$\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体表面的-OH 浓度及其分布，对加氢脱氮催化剂的结构和催化性能有十分重要的影响。一般认为， $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面-OH 的酸碱性和浓度不仅影响到  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面的酸碱性和酸碱强度<sup>[39]</sup>，还影响到活性组分与  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体的相互作用力，而活性组分在载体上的分散和与载体适度的相互作用也是改进加氢脱氮催化剂的关键之一<sup>[40]</sup>。对于  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面-OH，已有学者做过大量研究。 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体表面 Al<sup>3+</sup> 和 O<sup>2-</sup> 离子配位数都低于它们在体相中的配位数。因而在表面存在空位，在室温下总是被水分子解离吸附生成-OH 或被配位水分子所占据，这样他们的配位数才能恢复到正常的状态，但是通常情况

下  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  表面-OH 酸性不够强，不足以在 Py-IR 谱图中显示出 Brønsted 酸性。当温度升高（通常 $>300^\circ\text{C}$ ）时，表面-OH 相互缩合生成水而出现配位不饱和(CUS)的  $\text{Al}^{3+}$ 空穴<sup>[41]</sup>，也即  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  表面的 L 酸中心。如同 Al-OH 会与  $\text{Mo}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、F、P 等物质作用一样， $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  浸渍  $\text{H}_3\text{BO}_3$  后， $\text{H}_3\text{BO}_3$  也必然会和 Al-OH 相互作用，使载体表面-OH 种类、数量和分布发生变化，进而影响  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体的表面酸性和加氢催化剂活性。

原位红外漫反射法 (DRIFT) 是表征  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  表面-OH 结构时使用最广泛的技术，-OH 在 IR 谱图中所处的位置决定于其酸性强弱<sup>[42]</sup>。本节通过 DRIFT 法考察了不同 B 含量改性的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  表面-OH 的变化。

图 4-7 为  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体在  $3900\text{-}3400\text{cm}^{-1}$  羟基伸缩振动区域内的 IR 谱图。从图中可以看出，纯  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  表面 Al-OH 主要伸缩振动峰位于大约  $3679, 3718, 3743, 3764, 3778, 3580\text{ cm}^{-1}$ 。根据 Knozinger<sup>[44]</sup> 和 Decanio<sup>[43]</sup> 的理论， $3679, 3718, 3778\text{cm}^{-1}$  处的峰分别归属于酸性最强、中性、碱性最强-OH； $3580\text{ cm}^{-1}$  的峰可以归属于通过氢键与  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  表面-OH 基或 Al-O-Al 键桥相结合的  $\text{H}_2\text{O}$  的存在<sup>[44]</sup>。从图中可以看出，随着  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  中 B 含量的增加，这些-OH 峰强度发生明显变化， $3679, 3718, 3743\text{ cm}^{-1}$  处这些原来较强的峰强度均明显减弱。此外， $3679\text{ cm}^{-1}$  处酸性最强的-OH 在 B 加入量大于 2wt% 时消失，且在相邻的  $3688\text{cm}^{-1}$  处产生较强的新峰，这说明酸性最强的-OH 的周围环境发生了变化。由于  $3688\text{cm}^{-1}$  处的-OH 被认为酸性相对较强，因此  $3688\text{cm}^{-1}$  处的新峰最有可能是酸性强于 Al-OH 的 B-OH<sup>[45]</sup> 产生； $3718\text{ cm}^{-1}$  处的中性-OH 峰与  $3743, 3778\text{ cm}^{-1}$  处的碱性-OH 峰随着 B 的加入也逐渐减弱直至消失，说明引入的  $\text{H}_3\text{BO}_3$  也与  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  表面的碱性与中性-OH 反应。

综合看来，随着 B 的引入， $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  表面除  $3580\text{cm}^{-1}$  处氢键结合-OH 外其他所有类型的-OH（酸性、碱性、中性）的数量都明显减少，B 含量达到 5wt% 时原来峰型较强的几类-OH 均已消失。由于 B 的电负性高于 Al，因此  $\text{H}_3\text{BO}_3$  的引入不可能减少载体表面-OH 数量，那么 IR 谱图中-OH 数量减少的原因很可能是因为在载体高温脱水预处理时（为了消除  $\text{H}_2\text{O}$  峰的需要），B-OH 被大量脱除，同时也暴露出相比纯  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  更多的阳离子空穴（Lewis 酸中心），这就可以与之前  $\text{NH}_3\text{-TPD}$  与 Py-IR 分析得出的弱 Lewis 酸中心数量增加的结论联系起来。

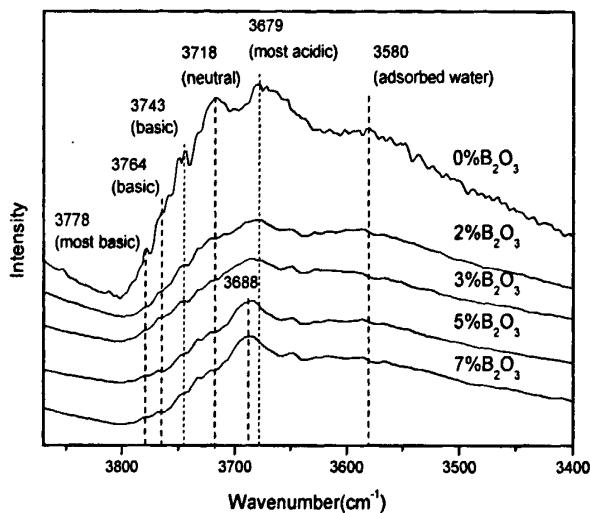


图 4-7 不同硼含量  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在羟基伸缩振动区域的原位红外谱图

Fig4-7 DRIFT spectra of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> within the hydroxyl stretching region

DRIFT 光谱中 900-1800cm<sup>-1</sup> 范围代表着 Al-O 和 B-O 的伸缩振动，图 4-8 和图 4-9 为 B 改性  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在此范围内的 IR 谱图。从图 4-8 中可以看出，随着 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 的加入，1558cm<sup>-1</sup> 处形成新的红外吸收峰，Decanio 和 Weissman<sup>[43]</sup>认为，该峰归因于 Brønsted 酸性位的产生。从图 4-9 中可以看出，随着 B 的加入，1431cm<sup>-1</sup> 和 1249 cm<sup>-1</sup> 处出现了纯  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 没有的较明显红外峰且逐渐增强，这两个峰是硼酸盐固有的，它们是 B-O 键伸展振动所固有的<sup>[47]</sup>。此外，由 Al-O 键振动形成的 1072cm<sup>-1</sup> 处的峰<sup>[55]</sup>消失，而在 1024 cm<sup>-1</sup> 处出现新的峰，此峰可归因于 Al-O-B 键桥的形成。

综合 DRIFT 表征结果可以认为， $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 浸渍 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 时表面所有类型的（酸性、碱性、中性）Al-OH 与 B-OH 进行如下反应形成 Al-O-B 键桥。H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 通过 Al-O-B 键分散在  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表相，焙烧时  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面的 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 分子间通过 B-OH 相互作用形成无定形 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 物种。此时，载体表面的-OH 几乎全部是酸性强于 Al-OH 的 B-OH。结合 NH<sub>3</sub>-TPD 和 Py-IR 结果可以认为，B-OH 尽管酸性较强，仍然无法显示出 Brønsted 酸性。当 B 含量小于 5wt% 时，载体表面弱 Lewis 酸中心增多而强 Lewis 酸中心减少是由于 B-OH 高温脱水时产生了更多的弱 Lewis 酸中心 (B<sup>3+</sup>空穴)，而原先各类 Al-OH 脱水形成的强 Lewis 中心由于 Al-OH 的减少而减少。当 B 含量 > 5wt% 时，可能是由于 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单层分散饱和的原因，载体表面中强和强 Lewis 中心也开始增多，但本文无法确定原因。

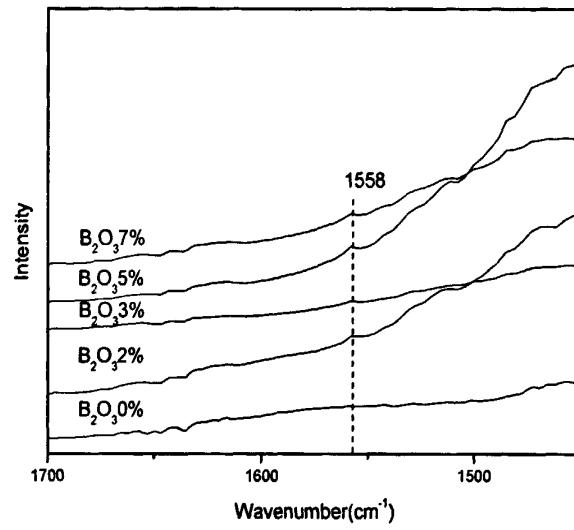


图 4-8 不同硼含量的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体红外谱图

Fig4-8 DRIFT spectra of  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  with different boron content

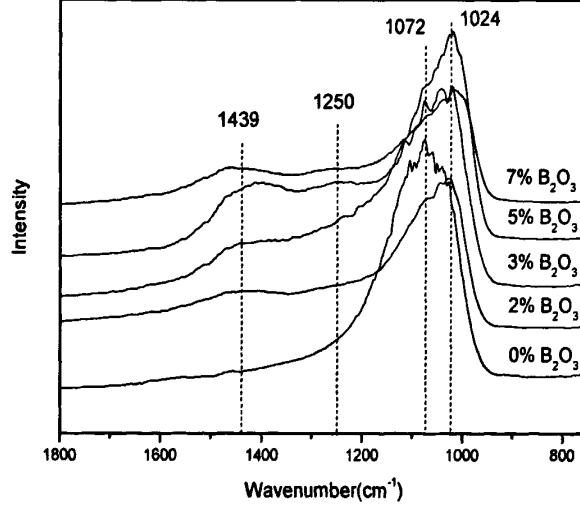


图 4-9 不同硼含量的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体红外谱图

Fig4-9 DRIFT spectra of  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  with different boron content

## 4.4 本章小结

本章主要通过 NH<sub>3</sub>-TPD、Py-IR、DRIFT 等分析手段对 B 改性  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体的表面酸性进行了表征分析，考察了浸渍法引入 B 对  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面酸中心类型及数量的调变规律；此外，还通过 BET 氮气吸脱附法和 XRD 衍射法考察了 B 对  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体孔结构和晶相的影响。

1. XRD 和 BET 表征说明少量 B(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub><5wt%) 的引入既并没有形成大块的体相 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体，也没有进入  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 体相晶格内，而是以无定形 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 稳定的单层分散在  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面，因而对  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体的孔结构没有产生较大影响。
2. NH<sub>3</sub>-TPD 表征显示随着 B 含量从 0wt% 增加到 5wt%，改性  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面弱 Lewis 酸酸量持续增加，中强和强 Lewis 酸酸量在硼含量 0wt%~3wt% 时持续减少，在 5wt% 时反增。总酸量在硼含量 0wt%~3wt% 时变化不大，然而在 5wt% 时大幅度增加。
3. Py-IR 表征显示 B 含量直至 7wt% 时载体表面也没有显示出 Brønsted 酸中心，说明 B 改性  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面在非水合状态下依旧以 Lewis 酸为主。
4. DRIFT 表征显示， $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面浸渍硼酸时，H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 与所有类型的表面 Al-OH 作用，通过 Al-O-B 键使 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 稳定的单层分散在  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面，焙烧时 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 相互作用形成无定形 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。此时，改性  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面原有的各类 Al-OH 大部分被 B-OH 所代替，区别于 Al-OH 具有酸碱性大不相同的 5 种类别，B-OH 只显酸性，且酸性相对 Al-OH 较强。推测同样脱水温度下 B-OH 比 Al-OH 更容易相互作用生成水而脱除，因而相对也产生更多的作为弱 Lewis 酸中心的非配位饱和的 B<sup>3+</sup>空穴。

## 第五章 FCC 原料加氢脱氮催化剂的制备与性能评价

### 5.1 前言

催化裂化原料加氢脱氮催化剂需要适宜的孔道结构及酸性等表面物化性质，本文主要通过调变载体  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的孔结构及酸性以使催化剂具有优异的性质，这部分内容已在第二章和第三章进行过详尽的考察。然而，尽管催化剂的孔道性质和酸性主要取决于载体，浸渍的金属活性组分同样也会对催化剂的孔结构性质和酸性造成影响，从而导致催化剂的此类性质与载体不尽相同，因此，对以改性过的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  为载体的催化剂进行表征分析，考察载体改性对催化剂性质影响是十分必要的。此外，改性催化剂的反应活性是评判改性效果的关键。

本章分别使用第二章中炭黑扩孔的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  和第三章中硼改性的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  为载体浸渍金属组分 Ni、Mo，制备催化裂化原料加氢脱氮催化剂，对催化剂各项性质进行表征分析及微反活性评价，考察了载体改性对催化剂性质的影响，以及催化剂活性变化与性质变化的关系。

### 5.2 扩孔催化剂性质及活性评价

本节采用第二章中制备的没有添加炭黑以及添加 5wt% 和 10wt% 炭黑扩孔的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  作为载体，制备了三种孔结构不同的催化剂，对催化剂进行孔结构性质表征及微反活性评价，考察了催化剂孔结构与 FCC 原料 HDN 活性之间的关系。催化剂的制备方法是配制一定比例的 Ni-Mo-NH<sub>3</sub> 络合物溶液，采用等体积浸渍法将溶液浸渍到载体中，在烘箱中干燥 10~12h，马弗炉中 550℃ 焙烧 4h 后取出，催化剂中 MoO<sub>3</sub> 占 24.5wt%，NiO 占 4.0wt%。以 5wt% 和 10wt% 炭黑扩孔的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  为载体的催化剂分别记为 CAT-5、CAT-10，没有经过炭黑改性的催化剂记为 CAT-0。

#### 5.2.1 扩孔催化剂孔结构性质

对炭黑扩孔  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  为载体的催化剂进行 BET 氮气吸脱附实验。表 5-1 为各催化剂孔结构性质。从表中可以看出，随着载体中炭黑加入量从 0wt% 增加到 10wt%，催化剂的孔容和平均孔径逐渐增加，比表面积基本不变，孔径分布向大孔方向移动，CAT-10 的孔径呈双峰分布于 8nm 和 11nm。这些规律均与载体孔结构随炭黑加入量改变而呈现出的规律基本一致，这是因为催化剂的孔结构主要取决于载体  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。从表中还可以

看出, 炭黑扩孔的催化剂 CAT-5 和 CAT-10 的 4~10nm 孔分布均较为集中, 在 60%以上, 且比表面积也达到  $200\text{m}^2/\text{g}$ , 孔径达到 7nm 以上, 非常适宜做催化裂化原料油加氢脱氮催化剂载体。

图 3-6 为各催化剂孔径分布。对比图 3-6 和图 5-1 可以看出, 负载金属组分后, 催化剂 2.5~15nm 的孔整体减少, 这从一定程度上说明金属组分均匀的分布于不同孔径的孔结构中。

图 5-2 为各催化剂的 BET 吸附-脱附等温线, 从图中可以看出, 各等温线均为 IUPAC IV型, CAT-0 和 CAT-5 的回滞环为 H2 型, CAT-10 为 H2 向 H1 过渡型, 说明催化剂的孔道构型也和各自的载体一致, 以墨水瓶孔为主, 尽管 CAT-10 的孔道有一些由炭黑二次粒子产生的非墨水瓶孔。

表 5-1 炭黑扩孔催化剂孔结构性质

Table 5-1 Textural properties of catalysts pore-enlarged by carbon black

性质	CAT-0	CAT-5	CAT-10
孔容/ $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$	0.47	0.52	0.53
比表面积/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	205	214	206
平均孔径/nm	6.6	7.0	7.5
<4nm	6.3	6.1	4.5
4~10nm	81.9	67.8	60
10~15nm	8.4	15.9	27.9
>15nm	3.3	10.2	7.6

将经过蜡油微反评价的催化剂通过索氏抽提除掉残留在孔道内部的油后进行 BET 氮气吸脱附试验。表 5-2 为各催化剂孔结构性质。从表中可以看出, 反应后炭黑扩孔催化剂的孔结构性质与反应前相似, 孔容和平均孔径随炭黑加入量的增大而增大, 比表面积基本保持不变。对比表 5-1 和表 5-2 可以看出, 反应后由于积碳的产生, 各催化剂孔容和比表面积均有较大幅度下降, CAT-10 的孔容从  $0.53\text{ml/g}$  下降到  $0.40\text{ml/g}$ , 比表面积从  $206\text{m}^2/\text{g}$  下降到  $175\text{m}^2/\text{g}$ , 平均孔径也略有下降。

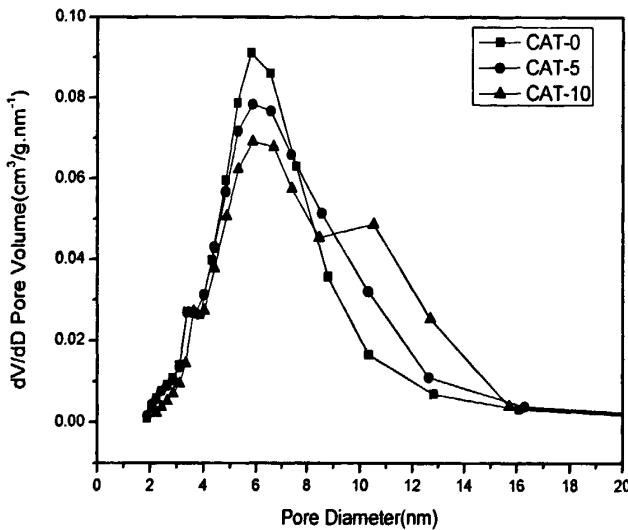


图 5-1 炭黑扩孔催化剂孔径分布

Fig5-1 Pore size distribution of catalysts pore-enlarged by carbon black

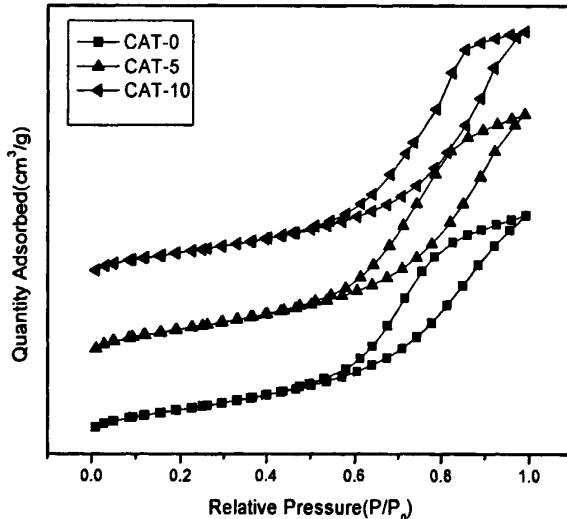


图 5-2 炭黑扩孔催化剂吸附-脱附等温线

Fig5-2 Adsorption-desorption isotherms of catalysts pore-enlarged by carbon black

图 5-3 显示了 CAT-10 反应前后孔径分布的对比，从图中可以看出，反应后的催化剂 2.5~15nm 的孔整体以相近比例减少，说明催化剂不同孔径大小的孔道（2.5~15nm）均承担了催化反应的任务，产生了相近比例的积碳，意味着不同大小孔道内的反应速率没有明显差异或者说不同大小孔道内催化反应深度是相近的。

表 5-2 炭黑扩孔催化剂孔结构性质（反应后）

Table 5-2 Pore properties of catalysts pore-enlarged by carbon black (spent)

性质	CAT-0	CAT-5	CAT-10
孔容/ $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$	0.34	0.38	0.40
比表面积/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	168	174	175
平均孔径/nm	6.4	6.8	7.1
<4nm	8.6	7.8	7.5
4~10nm	72.9	67.2	60.5
10~15nm	8.8	14.2	23.3
>15nm	9.7	10.8	8.6

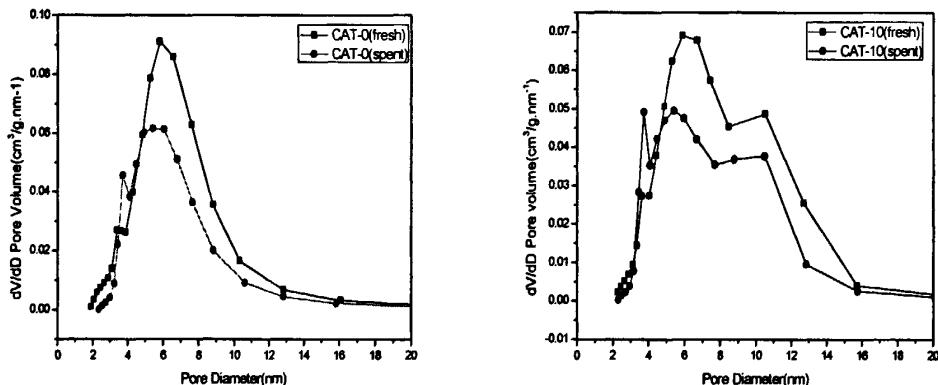


图 5-3 炭黑扩孔催化剂孔径分布(反应前后)

Fig 5-3 Pore size distribution of catalysts pore-enlarged by carbon black (fresh and spent)

## 5.2.2 扩孔催化剂活性评价

对炭黑扩孔的催化剂进行固定床高压微反活性评价，考察催化剂孔结构性质与 FCC 原料 HDN 活性之间的关系。

### 5.2.2.1 扩孔催化剂综合物化性质

表 5-3 为进行活性评价的催化剂的综合物化性质。

表 5-3 炭黑扩孔催化剂物化性质

Table 5-3 Physical-chemical properties of catalysts pore-enlarged by carbon black

	CAT-0	CAT-5	CAT-10
原粉	PB-4	PB-4	PB-4
外形	三叶草	三叶草	三叶草
尺寸/mm	Φ1.5×3~5	Φ1.5×3~5	Φ1.5×3~5
MoO <sub>3</sub> /wt%	24.5	24.5	24.5
NiO/wt%	4.0	4.0	4.0
Ni/(Ni+Mo)	0.32	0.32	0.32
比表面积/m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	205	214	206
孔容/cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup>	0.47	0.52	0.53
平均孔径/nm	6.6	7.0	7.5
压碎强度/N·cm <sup>-1</sup>	120	115	109
堆密度/(g/100mL)	79	74	69

### 5.2.2.2 扩孔催化剂活性评价结果

表 5-4 为不同孔结构的催化剂于 100mL 连续固定床高压反应器中对蜡油进行加氢所得产物的各项性质。图 5-4 为蜡油加氢产物的 HDN 和 HDS 转化率。从图 5-4 中可以看出，随着孔容和平均孔径的增大，催化剂的 HDN 和 HDS 转化率均略有提高，但变化不大。孔容和平均孔径最大的 CAT-10 相比没有扩孔的 CAT-0 来说，HDN 转化率仅有约 1% 的提升，HDS 转化率也仅有 2% 的提升。造成 HDN 和 HDS 转化率提高不明显的原因之一在于参与评价的原料油较轻，密度仅为  $0.91\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ，残炭也较低。原料较轻则液体反应物中稠环芳烃和环烷烃分子环数较少，分子体积和平均自由程较小，因此孔径不需要太大就可以让反应物分子自由进出孔道且反应物在孔道内的 Knudsen 扩散不显著。此时，原料油中的反应物分子的内扩散系数并不主要取决于孔径，因而孔径大小对表现反应速率大小影响不是很大。此外，扩孔后催化剂堆密度有不同程度下降，因而每体积装填催化剂上的金属组分也减少，可能抵消了扩孔带来的活性提升。

从表 5-4 中可以看出，CAT-5 和 CAT-10 加氢产物的初馏点要明显轻于 CAT-0，与其 HDN 和 HDS 活性规律相一致，其他体积馏程基本不变。说明对于此次评价的原料油来说，内扩散仅对其中较轻组分的 HDN 和 HDS 有较大影响，而较重组分例如稠环含氮化

合物的反应速率控制步骤不是内扩散速率而是本征反应速率。

表 5-4 还列出了蜡油加氢后的密度，从表中可以看出，与馏程和 HDN/HDS 转化率所显示的规律一致，随着催化剂孔径和孔容的增大，催化剂加氢产物的密度略有降低。CAT-0 的产物密度为  $0.893 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ，而 CAT-10 的为  $0.890 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。

表 5-4 加氢所得产物的性质

Table 5-4 Properties of products after hydrotreating

性质	原料	CAT-0	CAT-5	CAT-10
S/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	25600	3400	2963	2920
脱硫率/%		86.7	88.4	88.7
N/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	1850	696	678	671
脱氮率/%		62.3	63.3	63.7
密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	0.893	0.910	0.890	0.890
馏程/%				
IBP	317.9	265.9	261.7	259.8
10	362.9	354	353	353
30	403.2	392	391	391
50	432.4	425	425	425
70	463.4	456	456	457
90	506.6	494	494	495
FBP	536.7	518	518	519

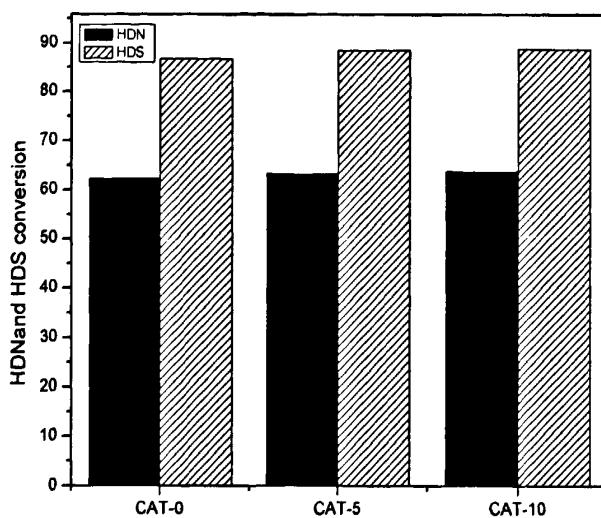


图 5-4 加氢所得产物的硫氮转化率

Fig5-4 HDN and HDS conversion of products after hydrotreating

### 5.3 硼改性催化剂性质及活性评价

本节采用第三章中制备的没有添加 B 以及添加 2wt%、3wt%、5wt% B 的  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  作为载体，制备了四种 B 含量不同的催化剂，对催化剂进行性质表征及微反活性评价，考察了载体 B 改性对催化剂性质的影响，以及催化剂活性与性质之间的关系。催化剂的制备方法是配制一定比例的 Ni-Mo-NH<sub>3</sub> 络合物溶液，采用等体积浸渍法将溶液浸渍到载体中，于烘箱中干燥 10~12h，马弗炉中 550℃焙烧 4h 后取出，催化剂中 MoO<sub>3</sub> 占 24.5wt%，NiO 占 4.0wt%。以 B 含量 2wt%，3wt%，5wt% 的  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  为载体的催化剂分别记为 CAT-2B、CAT-3B，CAT-5B，没有 B 改性的  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  为载体的催化剂记为 CAT-0。

#### 5.3.1 硼改性催化剂孔结构性质

表 5-5 为 B 改性催化剂的孔结构性质。从表中可以看出，随着载体中 B 含量的增加，催化剂孔容逐渐下降；比表面积以 2wt% 为转折点经历先减小后增大的过程；平均孔径正好相反，先增大后减小。对比表 5-5 和表 4-1 可知，催化剂比表面积和平均孔径随 B 含量的改变而变化的规律与载体不一致。显然，这与金属活性组分有关，5.3.2 和 5.3.3 小节中会通过 XRD 和 TEM 对此作出进一步分析。图 5-5 为 B 改性催化剂的孔径分布。从图中可以看出，各催化剂的孔径分布没有明显呈一定规律变化。

图 5-6 为 B 改性催化剂的吸附-脱附等温线, 从图中可以看出, 载体中引入 B 并没有对催化剂孔道构型及吸附亲和力造成明显的影响, B 改性的催化剂依然以 H2 型墨水瓶孔为主, 并且表面有较强的吸附力。

表 5-5 硼改性催化剂孔结构性质

Table 5-5 Textural properties of catalysts modified by boron

性质	CAT-0	CAT-2B	CAT-3B	CAT-5B
孔容/ $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$	0.47	0.46	0.46	0.45
比表面积/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	205	181	187	195
平均孔径/nm	6.6	7.3	7.0	6.8
孔径分布/%				
<4nm	8.6	4.2	4.9	9.1
4~10nm	72.9	71.1	70.7	68.7
10~15nm	8.8	12.9	12.5	9.8
>15nm	9.7	11.7	11.8	12.3

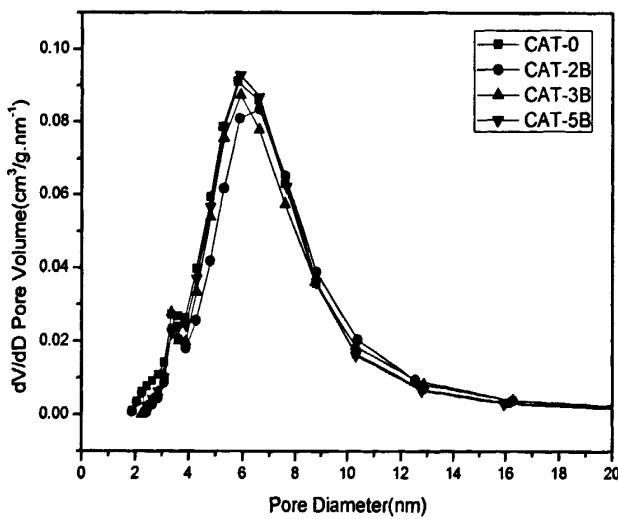


图 5-5 硼改性催化剂孔径分布

Fig 5-5 Pore size distribution of catalysts modified by boron

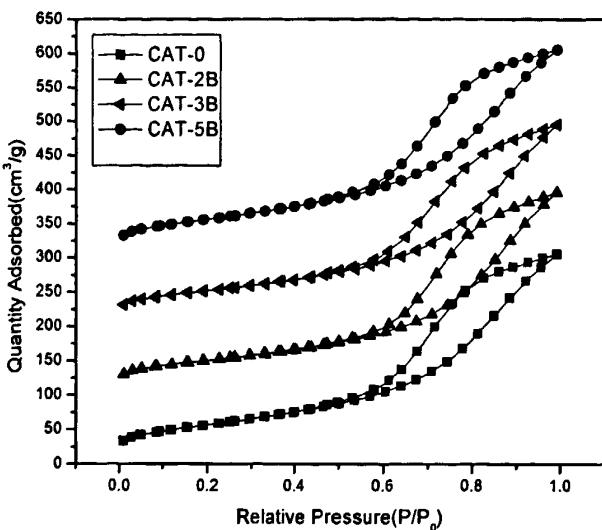


图 5-6 硼改性催化剂吸附-脱附等温线

Fig5-6 Adsorption-desorption isotherms of catalysts modified by boron

### 5.3.2 硼改性催化剂晶相结构

图 5-7 为 B 改性催化剂的 XRD 晶相衍射峰。图中  $2\theta=26.8^\circ$  处是钼酸镍( $\text{NiMoO}_4$ )的晶相衍射峰[Reference code 00-009-0175]。从图中可以看出，随着载体中 B 含量的增加， $\text{NiMoO}_4$  晶相的衍射峰越来越尖锐，说明  $\text{NiMoO}_4$  结晶度的增大，半峰宽的递减说明  $\text{NiMoO}_4$  颗粒团聚程度逐渐增大。Youssef 认为<sup>[49]</sup>，Co 和 Mo 的强相互作用的发生导致了催化剂焙烧时  $\alpha\text{-CoMoO}_4$  的形成。根据这个理论，可以认为  $\text{NiMoO}_4$  的结晶度的增加及  $\text{NiMoO}_4$  晶粒团聚程度的增加也是由于 B 的引入削弱了催化剂中 Ni 和 Mo 与  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体的强相互作用力，从而使 Ni 和 Mo 之间的作用力大于其与载体间的作用力。此外，从图中还可以看出，B 含量为 2wt% 时， $2\theta=23.4^\circ$  处出现  $\text{MoO}_3$  晶相衍射峰 (JCPDS 卡 35-609 号)，且随着 B 含量的增加， $\text{MoO}_3$  衍射峰也越来越尖锐，说明结晶度越来越高，这也是因为 B 的引入削弱了催化剂中 Mo 与  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体的强相互作用力，使得 Mo 在载体表面分散程度下降。

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  负载金属组分 Mo、Ni 时，Mo、Ni 物种会优先与载体表面的碱性和中性-OH 作用<sup>[50]</sup>，也即其与碱性和中性-OH 作用力较强。然而 4.3.3 中提到，B 的引入会导致  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体表面绝大部分原有的酸性和碱性 Al-OH 被 B-OH 所取代，由于 B-OH 具有更高酸度且只显酸性，因此 Mo、Ni 与 B-OH 之间的相互作用力弱于与原有的 Al-OH 间的作用力。结果随着 B 含量的增加，Mo、Ni 之间的作用力逐渐高于其与载体之间的作

用力，因而  $\text{NiMoO}_4$  的结晶度越来越高，颗粒团聚程度也越来越大。

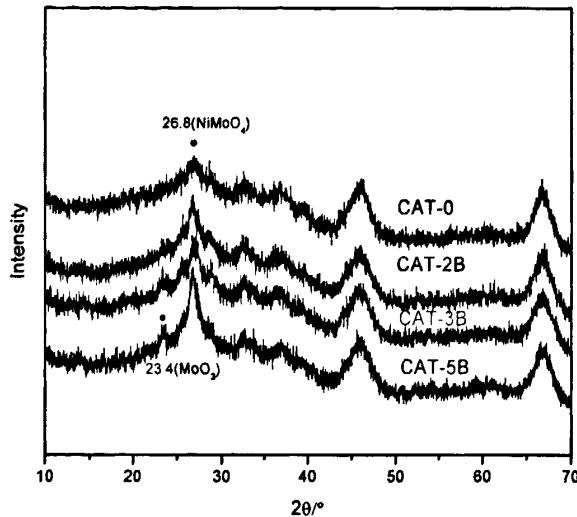


图 5-7 硼改性催化剂 XRD 谱图

Fig 5-7 XRD patterns of catalysts modified with boron

### 5.3.3 硼改性催化剂表面酸性分析

#### 5.3.3.1 Py-IR 法分析结果

通过 Py-IR 法对不同 B 含量改性催化剂表面 Brønsted 和 Lewis 酸性位进行分析表征。图 5-8 为 B 改性催化剂 Py-IR 谱图，对比图 5-8 和图 4-5 可以看出，载体  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  浸渍金属活性组分后出现了原先没有的 Brønsted 酸性位，此类 Brønsted 酸性位与金属组分有关。从图中还可以看出，随着 B 负载量的增大，催化剂在  $1540\text{cm}^{-1}$  处峰的峰面积相对于  $1445\text{cm}^{-1}$  处的峰面积有明显增大，说明 Brønsted 酸酸度相对于 Lewis 酸增大。此外，CAT-3B 和 CAT-5B 催化剂在  $1436$ 、 $1460\text{cm}^{-1}$  出现新的峰且逐渐增大，这些峰可能归属于由于 B 的引入而形成的 B-OH 与吡啶配位络合产生的振动峰。

将不同 B 含量催化剂的  $1445$ 、 $1540$ 、 $1493\text{cm}^{-1}$  处的 Lewis 酸、Brønsted 酸、(Brønsted+Lewis) 酸中心各峰面积分别积分，积分值列于表 5-6，以比较同一催化剂上 Brønsted 和 Lewis 酸酸度相对大小，不同催化剂之间不宜通过红外谱峰积分进行酸量比较。从表中可以看出，随着 B 负载量增大，B 酸/L 酸的整体趋势为显著递增，其中，CAT-5B 的 B 酸/L 酸最大，达到 3.716，远高于 CAT-0 的 1.124。这说明 Brønsted 酸量占总酸量比例随着 B 含量的增大有显著提高。

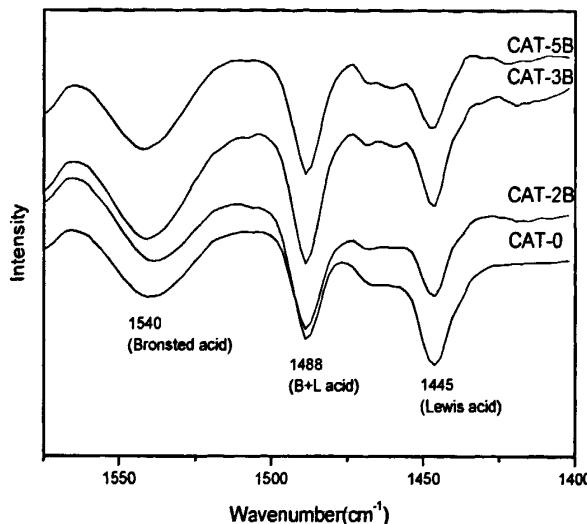


图 5-8 硼改性催化剂 Py-IR 谱图

Fig5-8 Py-IR spectra of catalysts modified with boron

表 5-6 硼改性催化剂酸性位分布

Table5-6 Acidic sites distribution of catalysts modified with boron

催化剂	L 酸 (1445cm⁻¹)	B+L 酸 (1488cm⁻¹)	B 酸 (1540cm⁻¹)	B 酸/L 酸
CAT-0	2.867	2.511	3.224	1.124
CAT-2B	1.306	2.417	3.596	2.753
CAT-3B	0.932	2.011	3.005	3.224
CAT-5B	0.590	1.562	2.193	3.716

### 5.3.3.2 NH<sub>3</sub>-TPD 法分析结果

图 5-9 为 B 改性催化剂的 NH<sub>3</sub>-TPD 曲线。从图中可以看出，各催化剂 TPD 曲线轮廓基本一致，说明 B 改性没有使催化剂产生不同强度的酸中心。表 5-7 为各催化剂总酸量相对值以及各酸中心占总酸中心的比例。从表中可以看出，B 改性催化剂总酸量相比没有改性的催化剂仅有小幅度提高，且同一催化剂中不同强度的酸中心所占比例没有明显变化，这与 4.3.1 中所得出的载体总酸量随 B 含量增加而大幅递增的结论不一致。这是因为负载金属组分后， $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>载体表面原有的能转化为 Lewis 酸性中心的 Al-OH 或 B-OH 同金属组分相互作用而转化成 Al-O-Mo 或 B-O-Mo。当金属负载量足够高时，载

体表面大部分-OH 都会同金属组分相互作用而消失，此时催化剂的酸性位主要不是来自于载体  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，而是来自于金属表面。

由于 Py-IR 得出的结论是不同 B 含量催化剂 Brønsted 酸与 Lewis 酸之比随着 B 含量的增加显著增大，而 NH<sub>3</sub>-TPD 得出的结论是总酸量仅略有提高，因此可以认为催化剂表面的 Brønsted 酸中心数量增加，而 Lewis 酸中心数量减少，这很可能对催化剂 HDN 活性的提高是有利的，因为尽管目前多数学者对 Brønsted 酸在 HDN 中起的作用观点不一，但大部分观点都认为相比 Lewis 酸，Brønsted 酸在 HDN 反应中起着更重要的作用。

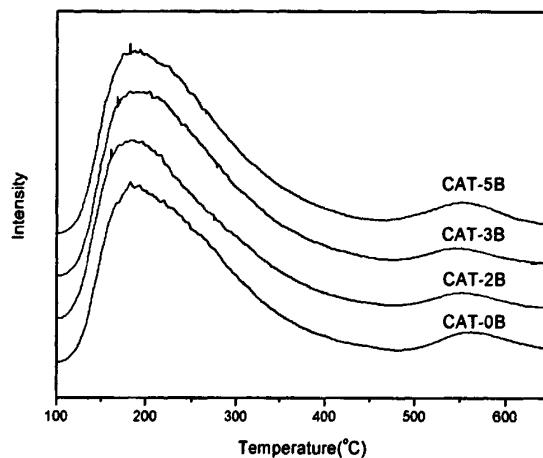


图 5-11 硼改性催化剂 NH<sub>3</sub>-TPD 曲线

Fig5-11 NH<sub>3</sub>-TPD profiles of catalysts modified with boron

表 5-7 硼改性催化剂酸中心分布

Fig5-7 Acid sites distribution of catalysts modified with boron

催化剂	总酸量	酸分布/%		
		100~250°C	250~350°C	350~500°C
CAT-0	100	61	30	9
CAT-2B	101	63	28	9
CAT-3B	108	60	29	10
CAT-5B	102	62	29	9

### 5.3.4 硼改性催化剂表面形貌及元素分析

#### 5.3.4.1 硼改性催化剂表面形貌分析

对不同 B 含量改性催化剂进行 SEM 扫描电镜分析，考察 B 的引入对催化剂金属组分分散状态的影响。图 5-10 为 B 改性催化剂由 SEM 扫描电镜在 200000 倍下拍得的表面形貌。从图中可以看出，随着 B 含量的增加， $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  表面金属颗粒团聚程度逐渐增大。这与 XRD 得出的结论一致，主要原因是 B 的引入减弱了载体表面八面体  $\text{MoO}_3$  和  $\text{NiMoO}_4$  与  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的相互作用力，使得金属颗粒易于团聚。

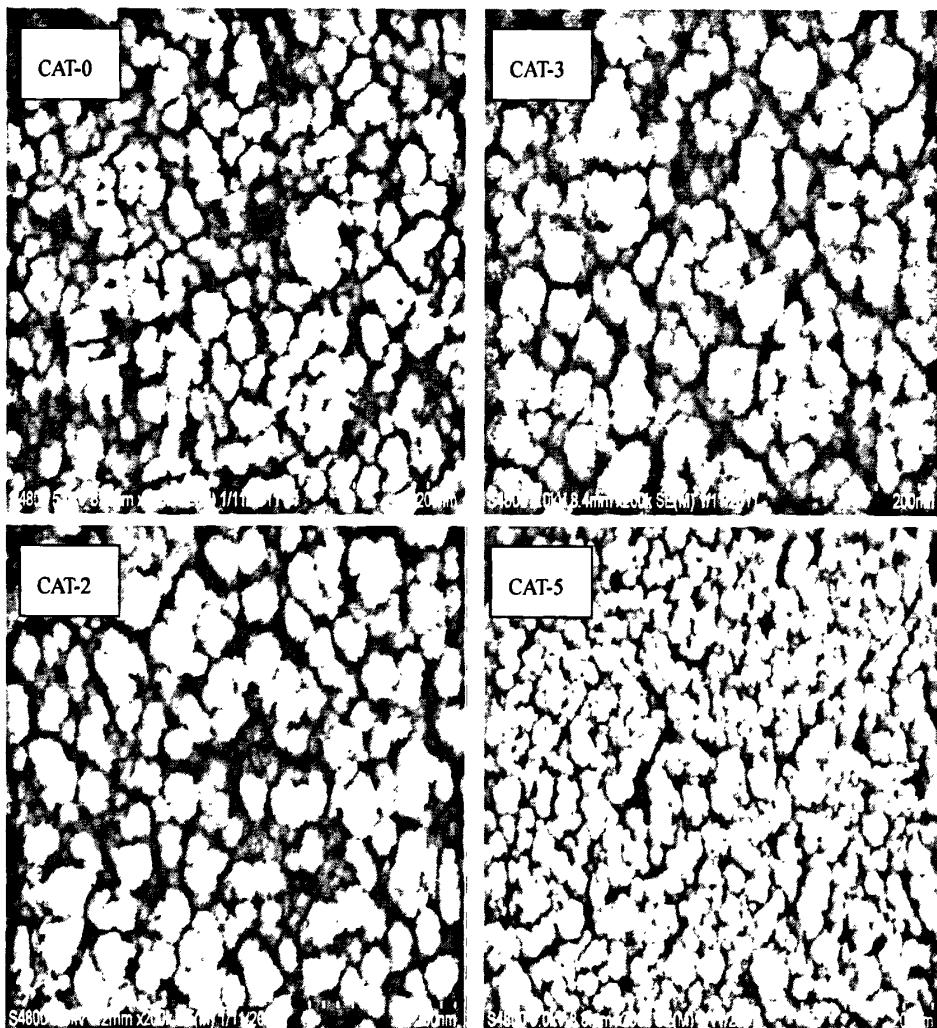


图 5-10 硼改性催化剂的 SEM 图（反应前）

Fig5-10 SEM figure of catalysts modified with boron(fresh)

图 5-11 为 B 改性催化剂经蜡油加氢反应后于 200000 倍下的 SEM 图。通过与图 5-10 的对比可以看出，各催化剂在反应后均有团聚程度加深的现象，这是氧化态催化剂预硫化后的必然结果<sup>[51]</sup>。

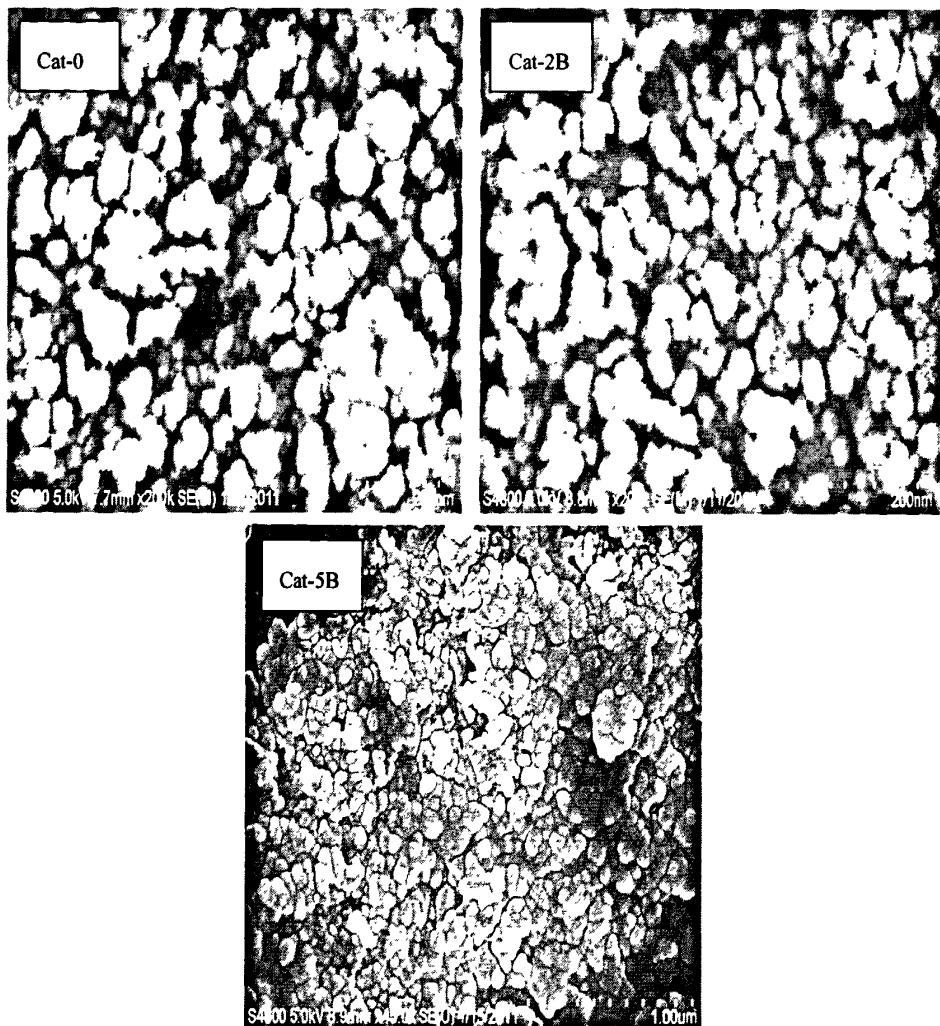


图 5-11 硼改性催化剂的 SEM 图（反应后）

Fig5-11 SEM of catalysts modified with boron(spent)

图 5-12 是 CAT-5B 在 100000 下的 SEM 图，可以发现，B 含量达到 5wt% 时，催化剂金属颗粒呈纵向堆积状态，形成棒状金属团聚物。这可以解释 5.3.1 中为什么随着 B 含量的增加催化剂的比表面积先减小后增大，催化剂负载 2wt% B 时金属颗粒明显团聚成球形体，以致 CAT-2B 的比表面积明显减小，继续增加 B 含量后，如图 5-12 所示，金属颗粒开始纵向堆积团聚，呈棒体结构，显然纵向团聚时颗粒的比表面积大于球形团聚，因此比表面积开始回升。

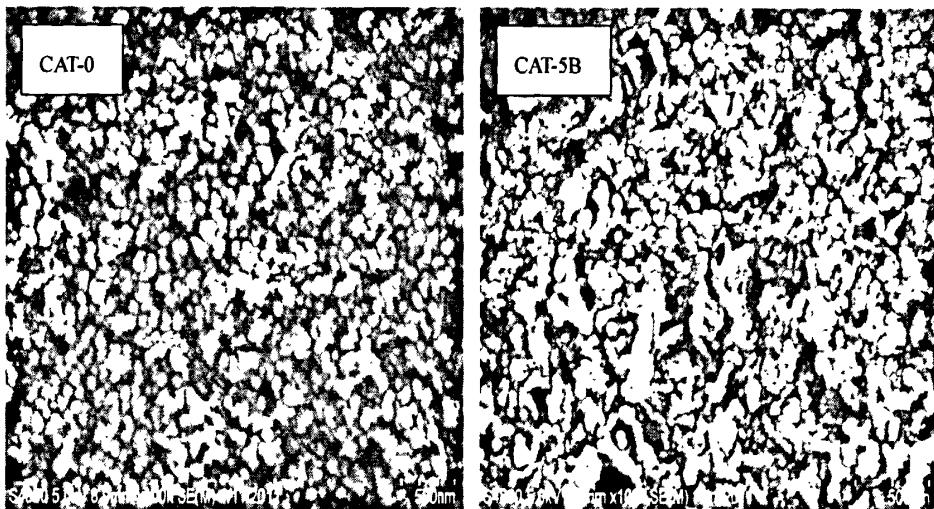


图 5-12 100K 倍下的硼改性催化剂 SEM 图

Fig5-12 SEM of catalysts modified with boron (100K magnification)

### 5.3.4.2 硼改性催化剂表面元素分析

对 B 改性催化剂进行 SEM-EDS 能谱分析。表 5-8 为催化剂表面 Ni、Mo 含量。从表中可以看出，EDS 测得的各催化剂金属组分 Ni、Mo 含量相近，Ni/Mo 也相近，为 4.1 ± 0.3，明显低于理论值 5.2。各催化剂中 Ni 含量与理论值相当，Mo 含量明显偏小，这是因为催化剂焙烧时 Mo 向  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  体相晶格中迁移数量更多<sup>[52]</sup>。另外，B 元素较轻，因而无法在 EDS 中被检测出。

表 5-8 硼改性催化剂 EDS 能谱分析

Table5-8 EDS analysis of catalysts modified with boron

金属质量 wt%	CAT-0	CAT-2B	CAT-3B	CAT-5B	理论值
Mo	12.9	12.0	13.0	12.0	16.3
Ni	3.3	2.8	3.3	2.8	3.1
Ni/Ni+Mo	3.9	4.2	4.0	4.4	5.2

### 5.3.5 硼改性催化剂氧化态金属组分 TPR 分析

氢气程序升温还原 (H<sub>2</sub>-TPR) 法是用来测定催化剂表面氧化物性质以及研究催化剂可还原性的一种表征手段。本节通过 H<sub>2</sub>-TPR 法对不同 B 含量改性催化剂的可还原性进行了考察。

图 5-13 为 B 改性催化剂的 TPR 曲线。在 Brito<sup>[53]</sup> 和 Dominguez<sup>[54]</sup> 等人的文献中，NiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  被认为主要产生三个氢耗峰，分别为低温峰，中温峰和高温峰，这三个峰

的位置根据催化剂具体种类的不同而有较大差异。从图中可以看出，本实验中不同 B 含量催化剂在小于 1000℃ 范围内也出现三个氢耗峰，分别位于约 500℃、650℃、900℃ 左右。总结 Brito 和 Dominguez 等人的理论，可以认为 TPR 图中位于 500℃ 左右的氢耗峰归属于催化剂表面高分散度的八面体 Mo 物种的部分还原，从  $\text{Mo}^{+6}$  还原到  $\text{Mo}^{+4}$ ，这些被还原的八面体 Mo 为多缺陷、多层次聚集态的 Mo 的氧化物 ( $\text{MoO}_3$ )，这也被认为是高活性 Ni-Mo-S II 型活性相的前驱体。随着催化剂中 B 含量的增加，此低温峰略微向高温方向移动，说明高活性的八面体 Mo 被还原能力降低，这可能是 B 的引入减弱了八面体 Mo 物种与载体的相互作用，使其分散度降低，形成更大的活性相颗粒，从而更难被还原；500~760℃ 范围内较宽的中温肩峰可能代表着 Ni-Mo-O 物种的还原，这些 Ni-Mo-O 物种来自于载体表面 Ni 和 Mo 的相互作用，很可能是  $\text{NiMoO}_4$ 。随着 B 含量的增加，此中温峰也略微向高温方向移动，说明  $\text{NiMoO}_4$  颗粒也由于 B 的引入而增大，从而可还原能力减弱；915℃ 处的氢耗峰代表着尖晶石结构  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  物种的还原，由图可知当 B 加入量为 5wt% 时，此峰明显减弱，说明 B 的引入阻止了 Ni 进入体相  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  晶格形成惰性的  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ，显然这有利于催化剂的活性的提高。除了这三个明显的氢耗峰外，图中在 >950℃ 处还可以观察到一个氢耗峰，此峰由于本实验 TPR 仪器的最高测量温度有限而无法完全呈现，但是依旧可以看出，随着 B 含量的增加此峰的初始还原温度明显降低，显然这不是 Ni 物种的氢耗峰，因为 Ni 在催化剂中的含量仅为 4wt% 而该峰却有不小的峰面积，因此这个峰最有可能代表通过与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面强相互作用而形成的四面体结构的  $\text{MoO}_3$ ，B 的引入降低了该四面体 Mo 物种与  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  晶格表面的作用力，使其易于还原。此外，陈伟<sup>[55]</sup>认为 340℃ 左右的低温氢耗峰代表分散状态的  $\text{NiO}$  的还原，但是从图中并没有发现此峰，因此可以认为催化剂表面不存在  $\text{NiO}$  结构，Ni 是以  $\text{NiMoO}_4$  或 Ni-Mo-O 活性相前驱体形式存在的。

综合看来，B 的引入对催化剂上各氧化态金属物种还原能力的影响主要来自于其降低了这些物种与  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体表面的作用力。

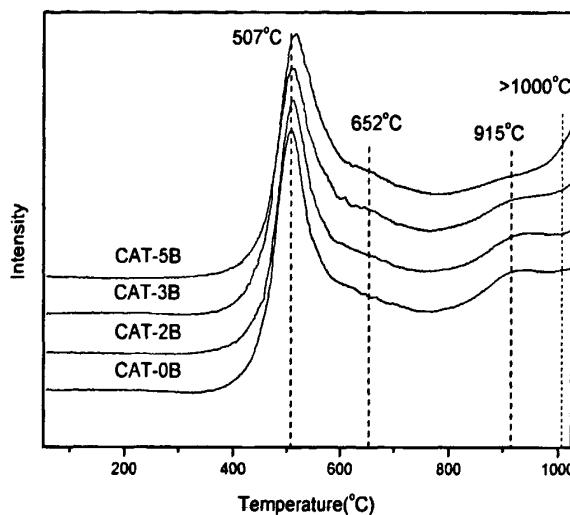


图 5-13 硼改性催化剂 TPR 曲线

Fig5-13 TPD profiles of catalysts modified with boron

### 5.3.6 硼改性催化剂活性评价

对 B 改性催化剂进行固定床高压微反活性评价, 考察 B 含量与催化剂 FCC 原料 HDN 活性之间的关系。

#### 5.3.6.1 硼改性催化剂综合性质

表 5-8 为不同 B 含量改性催化剂的综合物化性质。

表 5-8 硼改性催化剂物化性质

Table5-8 Physical-chemical properties of catalysts modified with boron

性质	CAT-0B	CAT-2B	CAT-3B	CAT-5B
外形	三叶草	三叶草	三叶草	三叶草
尺寸	Φ1.5×3~5mm	Φ1.5×3~5mm	Φ1.5×3~5mm	Φ1.5×3~5mm
MoO <sub>3</sub> wt%	24.5	24.5	24.5	24.5
NiO wt%	4.0	4.0	4.0	4.0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	2	3	5
Ni/(Ni+Mo)	0.32	0.32	0.32	0.32
比表面积/m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	205	181	187	195

表 5-8 硼改性催化剂物化性质 (续)

性质	CAT-0B	CAT-2B	CAT-3B	CAT-5B
孔容/cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup>	0.47	0.46	0.46	0.45
平均孔径/nm	6.6	7.3	7.0	6.8
压碎强度/N·cm <sup>-1</sup>	120	122	115	119
堆密度/g·100mL <sup>-1</sup>	75	74	74	76

### 5.3.6.2 硼改性催化剂活性评价结果

表 5-9 为不同 B 含量改性催化剂于 100mL 连续固定床高压反应器中对蜡油进行加氢所得产物的各项性质。图 5-14 为蜡油加氢产物的 HDN 和 HDS 转化率。从表 5-9 和图 5-14 可以看出, B 含量小于 3wt% 时, 随着 B 含量的增大, 催化剂的 HDN 活性略有提高, 这可以认为是催化剂 Brønsted 酸量增大的结果。当 B 含量增加到 5wt%, 催化剂的 HDN 活性显著增大, CAT-5B 反应产物的 HDN 转化率相比 CAT-0 产物提高约 15%, 原因可能是 B 含量为 5wt% 时金属颗粒的团聚方式发生改变, 从球形团聚变为纵向团聚而使更多的活性位暴露出来。

从表 5-9 中可以看出, 随着 B 含量的增加, 各催化剂反应产物的初馏点 (IBP) 递减。然而, CAT-5B 的加氢产物并没有显示出比其他三种催化剂低的多的 IBP, 表面上这与其具有最高的 HDN 活性不符, 实际上这与 B 的作用有关。前已述及, B 的引入提高了催化剂表面 Brønsted 酸度, 有的观点认为催化剂表面 Brønsted 酸控制着氢解反应的发生<sup>[56]</sup>。根据这个理论, B 的引入提高了催化剂的氢解能力, 而并不会对加氢能力有太大影响, 因而尽管 CAT-5B 的氢解能力最强, 也不会显著改善油品的密度, 因为密度的提高主要取决于芳环及杂环的加氢饱和。此外, 从加氢产物馏程数据中还可以发现, 各催化剂反应产物的馏程中只有 IBP 有明显的差异, 这说明 B 作为助剂只对油品中较轻的含氮化合物起作用, 对于具有稠环结构的咔唑、吖啶类含氮化合物很可能没有明显影响。这可能也是因为 B 的引入催化剂的氢解能力的提高, 而并不影响其加氢能力。然而众所周知, 对于大多数稠环结构的含氮化合物的 HDN 来说氮杂环以及相邻的芳环的加氢才是速率控制步骤<sup>[57]</sup>。

表 5-9 还列出了 B 改性催化剂加氢产物的密度, 由表可见, 随着催化剂中 B 含量的增加, 油品加氢后的密度递减, 与馏程显示的规律一致。

表 5-9 加氢所得产物性质

Table 5-9 Properties of products after hydrotreating

性质	原料	CAT-0	CAT-2B	CAT-3B	CAT-5B
S/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	25600	3400	2783	2591	3180
脱硫率/%		86.7	89.1	89.9	87.6
N/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	1850	696	666	654	421
脱氮率/%		62.3	64	64.6	77.2
密度/g $\cdot\text{cm}^{-3}$	0.893	0.892	0.891	0.890	0.886
馏程/%					
IBP	317.9	228	227	221	221
10	362.9	354	354	352	352
30	403.2	392	392	391	391
50	432.4	425	426	425	425
70	463.4	456	458	457	457
90	506.6	494	496	495	495
FBP	536.7	518	520	519	519

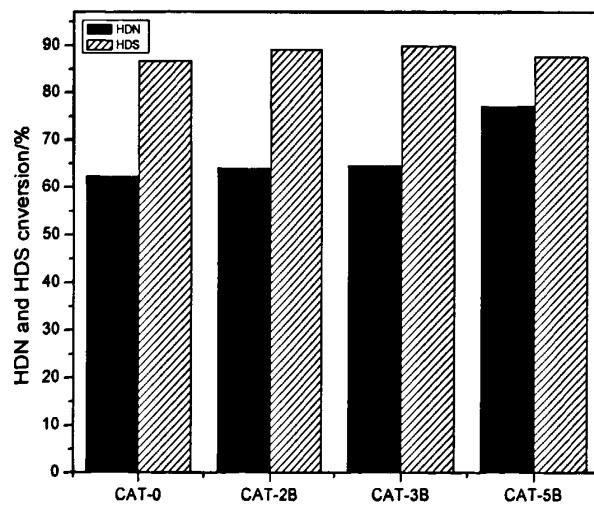


图 5-14 加氢所得产物的硫氮转化率

Fig 5-14 HDN and HDS conversion of products after hydrotreating

## 5.4 本章小结

本章以第三章和第四章考察过的炭黑扩孔  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  及 B 改性  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  为载体，分别制备了一系列催化剂，通过各种表征手段考察了炭黑扩孔载体及 B 改性载体对催化剂物化性质的影响。此外，对一系列催化剂进行了固定床加氢微反评价，考察了孔结构调变及 B 改性对催化剂 FCC 原料 HDN 活性的影响。主要结论如下：

1. 固定床微反评价结果显示随着催化剂平均孔径和孔容的增大，催化剂 HDN 和 HDS 活性均有小幅度提高，但是变化不大，原因可能是原料油较轻以致反应物在孔道中的内扩散速率不是由孔径大小所决定或者内扩散并不是反应的速率控制步骤。
2. Py-IR 和  $\text{NH}_3\text{-TPD}$  表征结果显示随着载体中 B 含量的增加，催化剂的总酸量仅小幅度增加，但是 Brønsted 酸和 Lewis 酸之比却明显递增，因此可以认为随着 B 的引入，催化剂中 Brønsted 酸中心增多，Lewis 酸中心减少。
3. XRD 表征显示随着载体中 B 含量的增加，催化剂表面  $\text{NiMoO}_4$  颗粒结晶度增加且团聚程度增大，说明 B 的引入削弱了  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  表面 Ni、Mo 金属组分与载体的相互作用力而相应的使 Ni、Mo 之间的作用力增大。SEM 结果也印证了这个观点，随着载体中 B 含量的增加，催化剂表面金属颗粒的团聚程度增大，且当 B 含量增加到 5wt% 时，金属颗粒开始纵向堆积、团聚。TPR 表征显示随着载体中 B 含量的增加，催化剂各金属物种的可还原性发生改变，原因也是 B 的引入削弱了载体表面各物种与  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的相互作用力。
4. 固定床微反评价结果显示随着载体中 B 含量从 0wt% 增加到 3wt%，催化剂的 HDN 转化率小幅度增加，而当 B 含量增加到 5wt% 时，HDN 转化率迅速增加，比没有改性的催化剂 HDN 转化率约提高 15%。5wt% B 含量时催化剂 HDN 活性迅速增加的原因可能是金属团聚的方式发生改变，从球形团聚变为纵向团聚而使更多的活性位暴露出来。

## 结 论

本文通过调变  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体的孔结构及添加助剂硼对  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  进行改性，制备了一系列孔结构性质与表面物化性质不同的催化剂，并对其进行了详细的分析表征与蜡油微反活性评价。考察了  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体孔结构调变规律，B 对载体及催化剂表面物化性质的影响，以及催化剂孔结构性质与表面物化性质与 HDN 活性之间的关系，得到了以下主要结论：

1、物理扩孔剂炭黑和聚乙二醇 2000 均可以使  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体在维持高比表面积的基础上提高孔容和平均孔径。由于 PEG2000 在 20wt% 的加入量时才使载体平均孔径提高 0.7nm，且与此同时也产生了很多 1000nm 以上不必要的大孔，因此对于本课题来说，炭黑是相对更加合适的扩孔剂。添加 10wt% 的 13nm 炭黑即可使  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  平均孔径提高 1.3nm，适宜于用来制备 FCC 原料加氢脱氮的催化剂载体；

2、本文优选的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  制备条件为：拟薄水铝石 PH-4 为原料，一定配比的乙酸与硝酸复合溶液为胶溶剂，焙烧温度为 550°C，10wt% 的 13nm 炭黑作为扩孔剂。通过以上制备条件可以制备出比表面积达 277m<sup>2</sup>/g，孔容达 0.83 cm<sup>3</sup>/g，平均孔径达 8.6nm，且 4~10nm 孔占多数的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，非常适宜作为 FCC 原料油加氢脱氮催化剂载体。

3、固定床微反评价结果显示随着催化剂平均孔径和孔容的增大，催化剂 HDN 和 HDS 活性均有小幅度提高，但是变化不大，原因可能是原料油较轻以致反应物在孔道中的内扩散速率不是由孔径大小所决定或者内扩散并不是反应的速率控制步骤。

4、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  表面浸渍  $\text{H}_3\text{BO}_3$  时， $\text{H}_3\text{BO}_3$  与所有类型的表面 Al-OH 作用，通过 Al-O-B 键使  $\text{H}_3\text{BO}_3$  稳定的高度分散在  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  晶格表面，焙烧时  $\text{H}_3\text{BO}_3$  相互作用形成无定形  $\text{B}_2\text{O}_3$ 。此时，改性载体表面原有的 Al-OH 基本被  $\text{B}_2\text{O}_3$  的 B-OH 所取代。区别于 Al-OH 具有酸碱性大不相同的多种类别， $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  表面的 B-OH 只显酸性。

5、随着载体中 B 含量的增加，载体表面弱 Lewis 酸中心增多，中强和强 Lewis 酸中心先减少后增多，转折点为 B 含量 5wt% 时。B 改性并没有使载体  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  表面出现 Brønsted 酸中心。

6、随着载体中 B 含量的增加，催化剂的总酸量仅小幅度增大，但是 Brønsted 酸和 Lewis 酸之比却明显递增，说明随着 B 的引入，催化剂表面 Brønsted 酸增多，Lewis 酸减少。此外，催化剂表面的 Brønsted 酸性位不是来源于载体，而是来自于金属组分。

7、随着载体中 B 含量的增加，催化剂表面八面体  $\text{MoO}_3$  和  $\text{NiMoO}_4$  颗粒结晶度增

加且团聚程度增大，原因是 B 的引入削弱了载体表面 Ni、Mo 金属组分与  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的相互作用力而相应的使 Ni、Mo 之间的作用力增大。此外，当 B 含量增加到 5wt%时，金属颗粒开始纵向堆积、团聚。

8、随着载体中 B 含量的增加，催化剂各金属物种的可还原性发生改变，八面体  $\text{MoO}_3$  和  $\text{NiMoO}_4$  的还原温度都略微升高，原因也是 B 的引入削弱了载体表面各金属物种与  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的相互作用力。

9、固定床微反评价结果显示随着载体中 B 含量从 0wt%增加到 3wt%，催化剂的 HDN 转化率小幅度增加，当 B 含量增加到 5wt%时，HDN 转化率迅速增加，比没有改性的催化剂 HDN 转化率约提高 15%。5wt%硼含量时活性迅速增加的原因可能是金属团聚的方式发生改变，从球形团聚变为纵向团聚而使更多的活性位暴露出来。

## 参考文献

- [1] 李大东. 加氢处理工艺与工程[M]. 北京: 中国石化出版社, 2004
- [2] 钱伯章, 朱建芳. 世界原油质量趋势及我国面临的挑战[J]. 天然气与石油, 2006, 24 (4): 61-65
- [3] Teh C H. Hydrodenitrogenation Catalysis[J]. Catal. Rev-Sci. Eng, 1988, 30 (1): 117-160
- [4] 梁文杰. 石油化学[M]. 山东: 石油大学出版社, 1993
- [5] 王国奎. 加氢脱氮催化化学进展[J]. 扬子石油化工, 1996, 11(3): 74-77
- [6] Olive J L, Biyko S, Moulinas C. Catalytic Hydrogenation of Cycloalkanones on Pt/SiO<sub>2</sub> and Ru/SiO<sub>2</sub> [J]. Appl. Catal, 1985, 19(5): 165-174
- [7] Odebunmi E O and Ollis D F. catalytic hydrodeoxygenation III. Interactions between catalytic hydrodeoxygenation of m-cresol and hydrodenitrogenation of indole[J]. J. Catal. 1983, 80(1): 76-89
- [8] 李伟, 戴文新. 以大孔容 TiO<sub>2</sub> 和大孔容 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为混合载体的加氢脱氮 (HDN) 催化剂的研究[J]. 燃料化学学报[J]. 2000, 28(4): 352-355
- [9] 史建文, 石玉林. 中压加氢改质催化剂和工艺的研究及工业应用[J]. 石油炼制, 1993, 24 (6): 1-8
- [10] 刘大鹏, 李永丹. 加氢脱氮催化研究的新进展[J]. 化学进展, 2006, 18(4): 417-426
- [11] 方维平, 王家寰. 渣油加氢脱氮催化剂研究[J]. 工业催化, 1997, 2:34-37
- [12] 孙素华, 王刚. 不同扩孔方法对氧化铝载体物化性质的影响[J]. 工业催化, 2001, 9(1): 62-64
- [13] Sun M, Nicosia D. The effectsf of fluorine, phosphate and chelating agents on hydrotreating catalysts and catalysis[J].Catal. Today, 2003, 86 (1/4): 173-189
- [14] Lewandowski M, Sarbak Z. Acid-base properties and the hydrofining activity of NiMo catalysts incorporated on alumina modified with F-and Cl[J]. Appl. Catal. A, 1997, 156 (2): 181-192
- [15] López A A, Fierro J L G. Effect of support on the surface characteristics of supported molybdena catalysts[J] Appl. Catal. A, 1996, 144 (1/2): 343-364
- [16] 王继峰, 梁相程. 重质油加氢精制催化剂的研制、生产和应用[J]. 石油化工高等学报学报, 2001, 14 (1): 42-47

- [17] E.C. DeCanio, J.C. Edwards. FT-IR and solid-state NMR investigation of phosphorus promoted hydrotreating catalyst precursors[J]. Catal., 1991, 23(11): 498-511
- [18] R. Iwamoto, J. Grimbölt. Influence of phosphorus on the properties of alumina-based hydrotreating catalysts[J]. Stud. Surf. Sci. Catal., 1999, 44(3): 417-503
- [19] S. Eijsbouts, M.N.J. van Gestel. The effect of phosphate on the hydrodenitrogenation activity and selectivity of alumina-supported sulfided Mo, Ni, and Ni-Mo catalysts[J]. J. Catal., 1991, 131(2): 412-432
- [20] M. Jian, R. Cerdá. The function of phosphorus, nickel and H<sub>2</sub>S in the HDN of piperidine and pyridine over NiMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts[J]. Bull. Soc. Chim. Belg., 1995, 104(4-5): 225-230
- [21] 建谋. 氟在  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及 NiW/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂中的作用[J]. 分子催化, 1990, 4(2): 104-111
- [22] 聂红, 王锦业. 改性 NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的噻吩 HDS 性能[A]. 第九届全国催化学术会议论文集, 北京, 海潮出版社, 1998, 491-492
- [23] Peil K P, Galya L G. Acid and catalytic properties of nonstoichiometric aluminum borates[J]. J. Catal., 1989, 115(1): 441-451
- [24] M. Lewandowski, Z. Sarbak. The effect of boron addition on hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation activity of NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts[J]. Fuel, 2000, 79(5): 487-495
- [25] Li Dadong. HDN processing and catalyst[J]. Petroleum Processing, 1983, (12):14-22
- [26] 杜明仙, 翟效珍. 高比表面积窄孔分布氧化铝的制备 I. 沉淀条件的影响[J]. 催化学报, 2002, 23(5): 465-468
- [27] 赵琰. 氧化铝(拟薄水铝石)的孔结构研究[J]. 工业催化, 2002, 10(1): 55-63
- [28] D. L. Trimm, A. Stanislaus. The control of pore size in alumina catalyst supports: A Review[J]. Appl. Catal., 1986, 21: 215-238
- [29] 刘杰, 朱慧红. 不同胶溶剂对活性氧化铝载体的影响[J]. 辽宁化工, 2007, 36(11): 730-732
- [30] 刘勇, 陈晓银. 氧化铝热稳定性的研究进展[J]. 化学通报, 2001, 12(2): 65-69
- [31] C. Sangwichien, G. L. Aranovich. Density functional theory predictions of adsorption isotherms with hysteresis loops[J]. Colloids and Surfaces, 2002, 206: 313-320
- [32] 李志平, 赵瑞红. 高比表面积有序介孔氧化铝的制备与表征[J]. 高等学校化学学报,

- 2008, 29(1): 13-17
- [33] 张颖, 林樑旭. 新型 MOCVD 法以 SBA-15 为模板制备墨水瓶型孔结构的机理研究[J]. 科学通报, 2009, 54(14): 2113-2117
- [34] 康小洪, 宋安篱. 双重孔氧化铝载体的研制[J]. 石油炼制与化工, 1997, 28 (1): 44~47
- [35] Satoshi Sato, Masakatsu Kuroki. Surface structure and acidity of alumina-boria catalysts[J]. Journal of Molecular Catalysis, 1995, 104(2): 171-177
- [36] C. Flego, W. O'Neil Parker Jr. Characterization of  $\gamma$ -alumina and borated alumina catalysts[J]. Applied Catalysis, 1999, 185(1): 137-152
- [37] S. Li, J Sung Lee. Catalytic hydrodenitrogenation of indole over molybdenum nitride and carbides with different structures[J]. Applied Catalysis A: General, 1999, 184(1): 1-9
- [38] J. Ramirez, P. Castillo, Effect of boron addition on the activity and selectivity of hydrotreating CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts[J]. Applied Catalysis, 1995, 132(2): 317-334
- [39] 田部浩三. 固体酸碱及其催化性质[M]. 北京: 化学工业出版社, 1979
- [40] 黄肖容, 李雪辉.  $\gamma$  氧化铝膜的表面酸碱性[J]. 分子催化, 2001, 15 (1): 6-10
- [41] 徐友明, 沈本贤. 用 PASCA 及 NH<sub>3</sub>-TPD 法表征 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体表面酸度[J]. 分析测试学报, 2006, 25 (1): 41-44
- [42] 赵琰. 氧化铝、改性氧化铝及硅酸铝的酸性特征[J]. 工业催化, 2002, 10 (2): 54-58
- [43] 朱端卫, 程东升. 氢氧化铝表面硼吸附络合物结构状况的解析[J]. 华东农业大学学报, 1998, 17 (1): 41-44
- [44] Decanios, Edwards. FT-IR and solid-state NMR investigation of phosphorus promoted hydrotreating catalyst precursors[J]. Journal of Catalysis, 1991, 132(2): 498-511
- [45] L. Pettersson, I. Andersson. Multicomponent polyanions. 39. Speciation in the aqueous hydrogen ion-molybdate(MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)-hydrogenphosphate(HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) system as deduced from a combined Emf-phosphorus-31 NMR study[J]. Inorg. Chem, 1986, 25(26): 4726-4733
- [46] H. Knozinger, P. Ratnasamy. Catalytic Aluminas: Surface Models and Characterization of Surface Sites[J]. Catalysis Reviews, 1978, 17(1): 31-70
- [47] F. M. Bautista, J. M. Campelo. Acidity and catalytic activity of AlPO<sub>4</sub>- B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(5-30 wt% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) systems prepared by impregnation[J]. Applied Catalysis, 1998,

170(1): 159-168

- [48] D. Ferdous, A. Kalai. A series of NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts containing boron and phosphorus Part I. Synthesis and characterization[J]. Applied Catalysis, 2004, 260(34): 137-151
- [49] L. M. Rodriguez, J. Alcaraza. Fluorinated alumina: characterization of acid sites and relationship between acidity and activity in benzene alkylation[J]. Applied Catalysis, 1999, 189(1): 53-61
- [50] Youssef Saïh, Kohichi Segawa. Catalytic activity of CoMo catalysts supported on boron-modified alumina for the hydrodesulphurization of dibenzothiophene and 4, 6-demethyldibenzothiophene[J]. Applied Catalysis, 2009, 353(25):258-265
- [51] 李会峰, 李明丰. 钼和钨在氧化铝表面的分散特性[J]. 催化学报, 2009, 30(2): 166-170
- [52] D.Ferdous, A.K.Dalai. A series of NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts containing boron and phosphorus Part II. Hydrodenitrogenation and hydrodesulfurization using heavy gas oil derived from Athabasca bitumen[J].Applied Catalysis, 2004, 260(2): 153-162
- [53] Lianhui Ding Ying Zheng. HDS, HDN, HDA, and hydrocracking of model compounds over Mo-Ni catalysts with various acidities[J]. Applied Catalysis, 2007, 319(1): 25-37
- [54] Brito J.L, Laine J. Reducibility of Ni-Mo Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: A TPR study[J]. Journal of Catalysis, 1993, 139 (2): 540-550
- [55] M. A. Domínguez-Crespo, E.M. Arce-Estradac. Support effects on hydrotreating activity of NiMo catalysts[J]. Materials Characterization, 2007, 58(10): 864-873
- [56] 陈伟, 李玉敏. Mo-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的 TPR 特性与加氢脱硫性能[J]. 化学工业与工程, 1998, 15 (4): 30-43
- [57] Zhang L, Gurkan Karakas. NiMoS/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Catalysts: The Nature and the Aging Behavior of Active Sites in HDN Reactions[J]. Journal of catalysis, 1998, 178(2): 457-465

## 致 谢

本论文是在导师刘晨光教授的悉心指导下完成的，值此论文完成之际，谨向我的恩师表示衷心的感谢，感谢他三年来所给予我的指导与教诲。导师渊博的学识、严谨的治学态度，勇于创新的科学精神和甘为人梯的高尚品格，启发了我的思维，开阔了我的视野，我将受益终生。导师给予我的，不仅仅是学术上的指导和帮助，而且还有他人格魅力的感染和激励，使我受益匪浅。

本论文自始至终都得到了柴永明老师的指导帮助，他为人热情，治学严谨，思维锐意创新，对科研计划指导详尽具体，并且关心学生生活，在此深深感谢他三年来对我工作及生活上的关心和照顾。

感谢硕士研究生周红军、李国良等同学在实验上给予我的帮助。感谢 2010 届本科毕业生杨延昭同学参与了部分实验工作，在此表示诚挚的谢意。

催化课题组表现出优秀的团队精神是我论文工作得以圆满完成的基础，也是我今后工作的理念支持，衷心地祝愿 CNPC 催化课题组与时俱进，科研工作更上一层楼！

最后再次向所有帮助和关心支持我的老师、同学和朋友表示衷心的感谢！