

Novel Hierarchically Porous Materials and HDS Performance of FCC Diesel

Xilong Wang, Shanbin Gao, Peng Du, Aijun Duan[†], Chunming Xu[†], Zhen Zhao

State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Beijing 102249, P.R. China

[†]Corresponding author: duanaijun@cup.edu.cn; xcm@cup.edu.cn

Abstract

Meso-microporous composite materials of larger mesoporous aperture possess open pores of mesoporous materials and appropriate acidity, so it is helpful to the diffusion and removal of macromolecular sulfide, which could led to the result of deep desulfurization. Beta-MCFs (TMB/P123=0.4, 0.5, 1.0, 2.0 or 3.0) meso-microporous composite materials were synthesized from zeolite Beta nanoclusters by self-assembly method using P123 as the mesostructure directing agent under the basic condition in this thesis. The corresponding composite supports were produced by mechanical mix with Al₂O₃ (1:4), then the supported Ni(3.5wt%)Mo(15wt%) catalysts were prepared by two-step incipient-wetness impregnation of ammonium heptamolybdate and nickel nitrate. The typical physical-chemical properties of the supports and the catalysts were characterized by XRD, IR, NH₃-TPD, SEM, TEM and Nitrogen adsorption-desorption analysis, etc. The hydro desulfurization evaluation results of FCC diesel with the sulfur content of 1013.8 μg·ml⁻¹ showed that in the appropriate proportion of TMB/P123 range, the greater the ratio, the better desulfurization efficiency we received, on the TMB/P123 = 0.5, the corresponding catalyst exhibited the highest HDS activity, as high as 98.1%, and the product with the sulfur content of 19.8 μg·ml⁻¹ was achieved.

Keywords: FCC Diesel Oil; Hydrodesulfurization; Catalyst; Meso-Microporous Composite Materials

梯级多孔材料及其在柴油中 HDS 性能研究

王喜龙, 高善彬, 杜鹏, 段爱军*, 徐春明*, 赵震

中国石油大学(北京)重质油国家重点实验室, 北京 102249

摘要: 本研究采用两步水热晶化法, 以 Beta 微晶乳液为原料, 以聚氧乙烯-聚氧丙烯-聚氧乙烯 (P123) 为介孔模板剂, 通过调变扩孔剂均三甲苯 (TMB) 与 P123 的质量比(TMB/P123=0.4、0.5、1.0、2.0 和 3.0)条件下合成出了 Beta-MCFs (BF) 系列介微孔复合材料, 将其与 Al₂O₃ 机械混合(质量比 1:4)制备出相应的复合载体, 并浸渍活性金属 Ni(3.5wt%)、Mo(15wt%)制备了相应的 HDS 催化剂。然后采用 XRD、IR、NH₃-TPD、SEM、TEM 及 N₂ 吸附脱附等表征方法对介微孔复合材料及相应的催化剂进行了表征; 以硫含量为 1013.78 μg·ml⁻¹呼和浩特 FCC 柴油为原料, 对该系列催化剂进行了 HDS 活性评价。结果表明: 所合成的复合介微孔复合材料不仅具有不同大小的介孔孔径的孔道性质, 同时又具有微孔材料 Beta 适宜的酸性; 在适宜的 TMB/P123 比例范围内, 比例越大, 催化剂的脱硫效果越好, 在 TMB/P123=0.5 时, 相应的催化剂达到了最高的脱硫率, 高达 98.1%, 产品中的硫含量为 19.83 μg·ml⁻¹。

关键词: FCC 柴油; 加氢脱硫; 催化剂; 介微孔复合材料。

引言

介微孔复合材料在非均相催化反应中独特的性能得益于其独特的空间结构, 材料的高的比表面积以及多级孔结构。微孔分子筛小的孔径在一定程度上限制了反应物、产物的扩散, 这不利于有大分子参与的催化反应, 在微孔分子筛中引入介孔结构就很好地解决了这一问题, 介微孔复合材料使得材料的外表面积和

孔道开放度都得到了提高, 进一步提高了在反应中的催化活性^[1,2]。

Kloetstra 等^[3]利用单模板法和离子交换法合成出了 MCM-41/FAU 复合分子筛, 研究表明, 其搭载的催化剂在异丙苯裂解反应中的具有较高的催化活性。

Triantafyllidis 等^[4]以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为模板剂, 将硅铝前驱体微晶组合成出具有六方排列结构的介孔分子筛材料 MSU-S, 其搭载的催化剂的催化裂解性能比 Al/MCM-41 更好。

随着材料科学研究的不断深入, 关于介微孔复合材料的研究越来越成为科研工作站研究的焦点。与微孔、介孔材料不同, 介微孔材料的合成方法往往是不同合成方法的结合, 目前在介微孔材料的合成方面还没有普遍的制备方法与合成机理。介微孔材料在柴油 HDS 方面的应用研究也较为有限, 值得进行深入的实验研究。

本研究首次合成了新型的不同介孔孔径大小的复合材料 Beta-MCFs, 并应用于中国石油呼和浩特石化公司催化裂化柴油的 HDS 反应中。通过调节 TMB/P123 的质量比来调控介孔孔径的大小, 优化得到脱硫活性最佳的孔道大小。

1 实验

1.1 介微孔复合材料的制备

首先称取 51.90 g TEAOH(25m%)和 42.86 g TEOS, 在烧杯中快速搅拌均匀(约 30 分钟), 制得溶液(1), 再称取 0.3734 g NaOH、1.5112 g NaAlO₂、7g TEAOH(25m%)和 4 g 去离子水, 在另一烧杯中搅拌至溶解制得溶液(2), 将溶液(2)缓慢滴加到溶液(1)中, 搅拌 2-4 小时直至所形成的溶胶不再分层, 装入晶化釜, 在 140℃温度下晶化 24 小时, 取出反应釜降温, 打开搅拌 30 分钟制得 Beta 微晶乳液;

称取 3 g P123、85.5 g 去离子水和 40.5 g HCl (2mol/L), 在 35℃温度下水浴搅拌溶解(约 4 小时), 然后按不同 TMB/P123 比例称取质量不等的均三甲苯 TMB 溶液、一定量的 TEOS、一定质量 Beta 微晶乳液, 缓慢滴加到溶液中, 搅拌均匀, 在 35℃温度下水浴搅拌 24 小时, 转入晶化釜, 在 100℃温度下晶化 24 小时, 洗涤, 抽滤, 80℃干燥 12 小时, 焙烧得到介微孔复合材料;

对复合材料进行两次铵交换: 将复合材料与 1mol/L 的氯化铵溶液按照 1g 材料加 10ml 氯化铵溶液的比例进行混合, 在 85℃下的水浴中搅拌 1h, 经过抽滤后在 80℃温度下干燥 12h; 然后对干燥后的样品以相同的方法再进行一次铵交换, 经焙烧得到 H 型的 Beta-SBA-15 及 Beta-MCFs 材料。

1.2 催化剂的制备

将 Beta-MCFs 复合材料与 Al₂O₃ 机械混合得到混合载体, 混合的质量比为 1:4。制备的催化剂搭载的活性金属质量分数为 MoO₃: 15wt%; NiO: 3.5 wt%。

等体积浸渍法负载活性金属 Ni、Mo 制备相应催化剂的详细过程为: 先用一定量的去离子水与钼酸铵配成溶液, 稍后把该浸渍液滴加到复合载体中, 搅拌均匀, 超声波分散 15 min, 转移至烘箱在 110℃温度下干燥 12 小时, 在 550℃温度下焙烧 4 小时得到系列 Mo/Beta-MCFs 的催化剂样品; 再称取一定量的六水合硝酸镍, 溶解在与载体量相同的去离子水中, 然后把该浸渍液加入到 Mo/Beta-MCFs 催化剂中, 搅拌均匀, 超声波分散 20 min, 转移到 110℃的烘箱内干燥 12 小时, 在 550℃温度下焙烧 4 小时得到 Ni-Mo/Beta-MCFs 催化剂样品。

1.3 催化剂的活性评价

催化剂 HDS 性能评价的原料油为含硫量 1013.78μg·ml⁻¹的呼和浩特催化柴油。本实验所用的 HDS 性能评价装置为加氢高压微型反应器(海安石油科研仪器厂, 型号 JQ-III)。反应物及产物的硫元素的定量分析采用泰州中环分析仪器有限公司 RPP-2000SN 硫氮分析仪测定。催化剂的 HDS 反应性能以总硫脱除率表示:

总脱硫率=(原料中硫含量-产物中硫含量)/原料中硫含量×100%。

2 结果与讨论

在不同 TMB/P123 比例下合成的 Beta-MCFs 系列样品统一表示为 BF_x, x=1、2、3、4、5, 其中 BF1-5 分别表示添加不同扩孔剂质量比 TMB/P123=(0.4、0.5、1.0、2.0 和 3.0) 的 Beta-MCFs 介孔复合材料; 系列 BF 介孔复合材料与氧化铝复合制成了复合载体, 并进一步制成 NiMo/ABF 系列催化剂。

2.1 XRD 表征

图 2.1 为所合成的介孔复合材料 BF 的小角度 XRD 谱图。从图上可以看出, 介孔复合材料 BF 的小角在 $2\theta=0.5-0.8$ 之间出现了一个宽峰, 并且随着材料中扩孔剂与模板剂比例的增大, BF 材料相应的衍射峰向小角度偏移, 这说明所合成的介孔复合材料 BF 为无序的结构, 且随着扩孔剂量的增大, BF 的孔径逐渐增大, 其中 BF-5 的衍射峰基本没有, 这可能是由于介孔孔径过大, 超出 XRD 检测范围, 已不适于采用小角 XRD 检测。

图 2.2 为所合成材料 BF 的广角 XRD 图。由图可知, BF 复合材料在 $2\theta=7.8、22.4^\circ$ 出现了归属于 Beta 分子筛的特征衍射峰, 初步说明了所合成的复合材料都具有 Beta 分子筛的微孔结构单元。

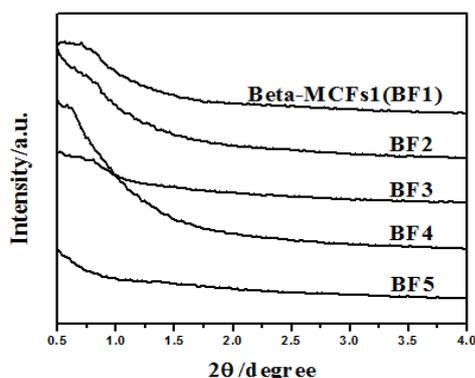


图 2.1 BF 小角 XRD 谱图

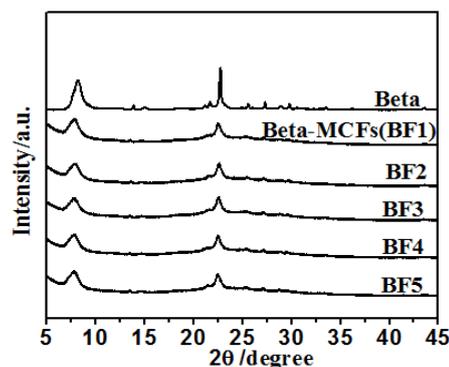


图 2.2 BF 广角 XRD 谱图

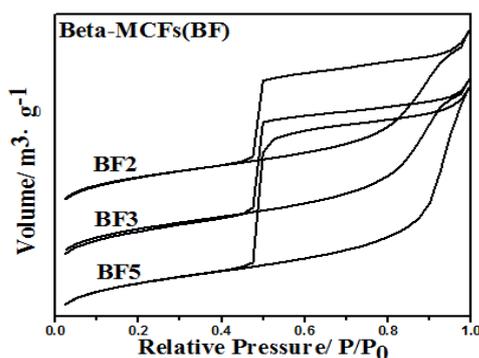


图 2.3 BF 复合材料的 N₂ 吸附-脱附等温线

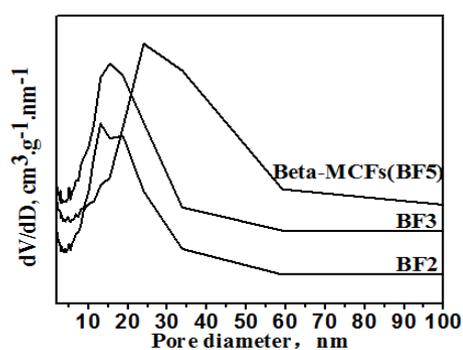


图 2.4 BF 复合材料的孔径分布图

2.2 孔结构表征

图 2.3 为合成出的 BF 复合材料的 N₂ 吸附脱附等温线图。从图上可以看出, BF 复合材料的 N₂ 吸附脱附等温曲线呈现出 H₂ 类滞后环。且随着质量比 TMB/P123 的增加, 相对压力(P/P₀)值朝着较大方向偏移, 说明了合成的复合材料介孔孔径依次递增。

图 2.4 为所合成 BF 材料的孔径分布曲线图。从图上可以看出, BF 复合材料孔径较大, 且随着 TMB/P123 质量比的增加而依次增大。这说明 BF 材料的孔径具有无序的结构。Beta 分子筛在介孔孔径范围

内没有出现明显的峰，说明纯的 Beta 分子筛没有介观尺度的孔。这一结果进一步说明成功合成出了具有较大孔径介孔结构的介微孔复合材料。

表 2.1 为在不同 TMB/P123 比例条件下合成的介微孔材料 BF 的 N₂ 吸附数据的比表面积、孔容和孔径结果。从表中数据可见，所合成的介微孔复合材料具有较大的比表面积、孔容和孔径，这将有利于提高催化剂的 HDS 性能。

表 2.1 介微孔材料 BF 的 N₂ 吸附数据

Samples	SBET (m ² · g ⁻¹)	V _t (cm ³ · g ⁻¹)	V _{mic} (cm ³ · g ⁻¹)	dBJH (nm)
BF2	660	0.84	0.18	13.2
BF3	652	0.85	0.17	16.1
BF5	649	1.02	0.17	24.2

2.3 TEM 表征

图 2.5 为所合成出的 BF 复合材料的 TEM 图。从图上可以看出，所合成的 BF 材料孔道表现出无序的三维结构，与 MCFs 的 TEM 结果相同，这表明所合成的复合材料具有 MCFs 相同的结构。

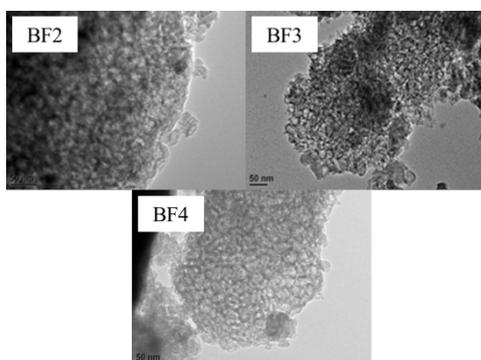


图 2.5 BF 复合材料的 TEM 图

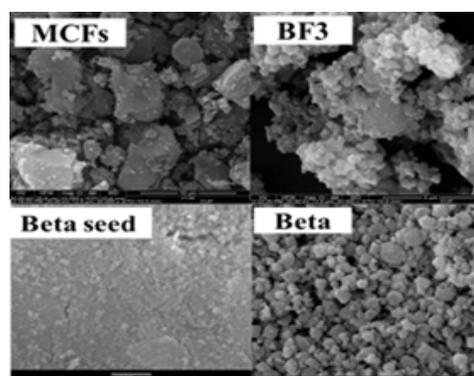


图 2.6 BF 复合材料的 SEM 图

2.4 SEM 表征

图 2.6 为所合成材料的 SEM 照片。从图上可以看出，Beta 微晶乳液(Beta seed)的形貌为尺寸很小的絮状颗粒，颗粒尺寸只有几纳米，这是未结晶完全的 Beta 微晶。Beta 分子筛的结晶度明显比 Beta 微晶乳液要好。介孔材料 MCFs 的形貌为不规整的颗粒，而 Beta-MCFs 可以看到其表面有很多小颗粒使其表面变得非常粗糙。由此可见，Beta 微晶乳液对所合成的介微孔复合材料的形貌产生了一定的影响。

2.5 红外表征

图 2.7 为合成材料的红外光谱图。纯硅介孔材料 MCFs 在波数为 460 cm⁻¹、810 cm⁻¹、950 cm⁻¹ 和 1030 cm⁻¹ 处均出现了红外吸收峰，这主要是纯硅介孔材料的骨架红外振动吸收峰；波数为 460cm⁻¹ 处的吸收峰归属于 Si-O-Si 键的弯曲振动吸收，波数为 810 cm⁻¹ 处的吸收峰是由于 Si-O-Si 键的对称伸缩振动吸收；波数为 950 cm⁻¹ 处的吸收峰则是由存在空位的 Si-OH 基团引起的^[5]；波数为 1030 cm⁻¹ 处的吸收峰为 Si-O-Si 键的不对称伸缩振动吸收峰。由图 2.7 可以看出，复合材料 Beta-MCFs 和纯的 MCFs 的谱图相比，Si-O-Si 键和 Si-OH 键的振动位置均没有明显的位移，可见复合材料具有纯硅介孔材料的骨架。除了这些归属于介孔硅骨架的吸收峰外，复合材料样品在波数为 520 cm⁻¹ 和 570 cm⁻¹ 处出现了两个红外吸收峰，与纯 Beta 分子筛的红外吸收峰相比，这两个吸收峰是由于 Beta 微孔沸石骨架结构中的五元环和六元环引起的典型特征振动吸收峰^[6]，这一结果证明所合成复合材料中存在 Beta 分子筛的前驱体结构单元，但是对比纯 Beta 分子筛，复合材料的双环振动峰有所减弱，这是由于介微孔复合材料是由 Beta 分子筛前驱体原位组装而成，复合材料中

Beta 微晶前躯体的结构单元尺度较小，所以其 Beta 特征峰信号微弱。

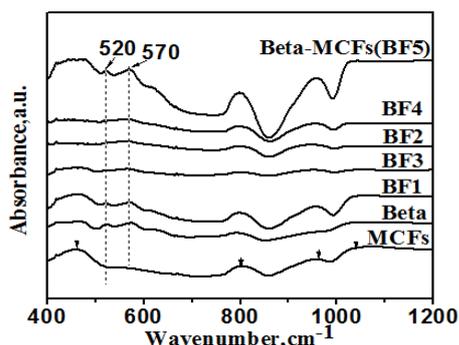


图 2.7 MCFs、Beta 和 BF 复合材料的红外谱图

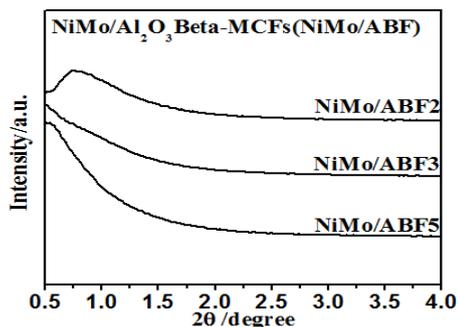


图 2.8 BF 载体负载型催化剂小角度 XRD 谱图

2.6 催化剂的 XRD 表征

图 2.8 在不同扩孔剂与模板剂比例下合成的 Beta-MCFs 载体负载的催化剂小角度 XRD 谱图。从图上可以看出，与前面所测复合材料的小角度 XRD 谱图相比，复合材料 Beta-MCFs 载体负载的催化剂的小角 XRD 衍射峰位置没有明显变化，且随着扩孔剂量的增大，峰的位置向小角度方向偏移。这说明负载了活性金属以后材料的介孔结构没有发生明显变化，只是相应的衍射峰强度有所下降，有序度也下降了，但仍然保存了良好的介孔结构，且随着扩孔剂量的增大，催化剂载体的孔径逐渐增大。

图 2.9 为在不同扩孔剂与模板剂比例下合成的 BF 复合材料载体负载型催化剂的大角度 XRD 谱图。从图上可以看出，各催化剂在 $2\theta=27.3^\circ$ 处均出现了强度相似的 MoO_3 体相特征峰，说明各个扩孔剂与模板剂比例下合成的复合材料负载的催化剂的活性金属 Mo 已经在催化剂的表面上超过了单层分散，且出现了部分堆积，适量的堆积能形成具有一定堆垛程度的高活性的 II 型中心，从而有利于加氢催化剂活性的提高。

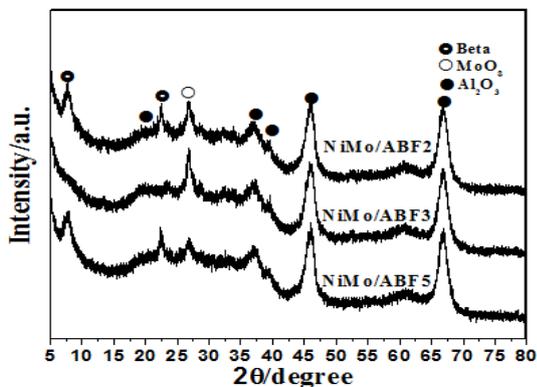


图 2.9 ABF 复合载体负载型催化剂大角度 XRD 谱图

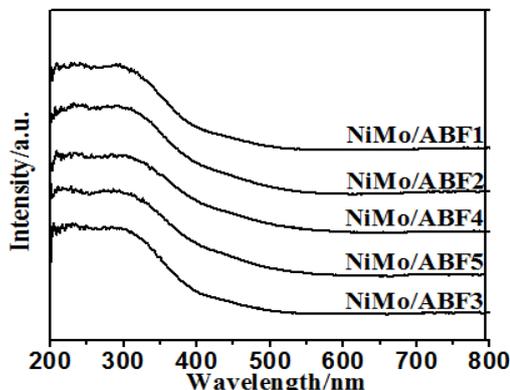


图 2.10 ABF 复合载体负载型催化剂紫外可见谱图

2.7 催化剂的 UV-Vis 表征

图 2.10 分别为不同 TMB/P123 比例下合成的 Beta-MCFs 复合材料负载的催化剂的 UV-Vis DRS 谱图。从图上可以看出，纯 Al_2O_3 为载体的催化剂在 590~630 nm 之间出现了较大的吸收峰，该峰属于 NiAl_2O_4 尖晶石的吸收峰^[7]。而载体中引入 Beta-MCFs 复合材料后，催化剂在 590~630 nm 之间没有出现 NiAl_2O_4 尖晶石的特征吸收峰。说明在 Al_2O_3 载体中引入介微孔复合材料，可以有效削弱催化剂中金属 Ni 与 Al_2O_3 的相互作用，并有效地抑制 Ni 离子扩散到 Al_2O_3 晶格中，从而使得催化剂的加氢脱硫效果得到提高。

图 2.10 中所有催化剂在 200~400 nm 之间均出现了属于 Mo 氧化物的特征吸收峰。其中，220~255 nm 之间的吸收峰归属于 Mo 的四配位物种，在 250~350 nm 之间的吸收峰归属于体相 MoO_3 或 Mo 的六配位物种^[8]。从图上可以看出，引入复合材料后，六配位 Mo 物种特征的吸收峰向高波长方向偏移，强度也明显增强。六

配位 Mo 物种有利于提高催化剂的加氢脱硫性能，所以引入适量的介微孔复合材料后能够有效地提高催化剂的 HDS 反应性能。

2.8 NH₃-TPD 表征

图 2.11 是不同 TMB/P123 比例的复合载体担载催化剂的 NH₃-TPD 谱图。由图中可以看出，该系列催化剂的酸性为中强酸。

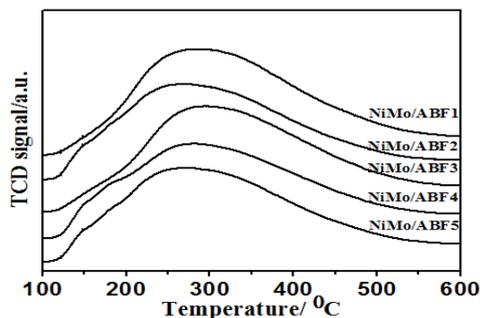


图 2.11 ABF 复合载体负载型催化剂的 NH₃-TPD 谱图

表 2.2 不同复合材料担载担载型催化剂的柴油加氢脱硫活性

催化剂	硫含量 $\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$	脱硫率%
Feed	1013.8	
BF1	35.7	96.5
BF2	19.8	98.1
BF3	43.1	95.8
BF4	58.9	94.2
BF5	75.5	92.6

2.9 催化剂的活性评价

本研究采用呼和浩特 FCC 柴油为原料，对系列 BF 催化剂进行了 HDS 活性评价，其反应结果见表 2.2。

从表 2.2 可以看出，随着 TMB/P123 比例的增大，催化剂的脱硫率呈现先增大后减小的趋势，结合前面分析可知，随着 TMB/P123 比例的增大，催化剂孔径逐渐变大，开阔的孔径有利于大分子硫化物的扩散，脱硫效率呈现增大趋势；但随着孔径越来越大，载体的机械强度和稳定性下降，这就会导致催化剂在催化过程中会有一定程度的坍塌，造成脱硫率下降。当 TMB/P123=0.5 时，相应的催化剂达到了最高的脱硫率，高达 98.1%，产品中的硫含量为 $19.83\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ 。

3 结论

本研究详细考察了载体中不同 TMB/P123 比例条件下所合成的复合材料对催化剂 HDS 性能的影响，获得了两个系列催化剂的 HDS 反应规律，结合介微孔复合材料及催化剂的基本物性系统表征与分析，得出结论：

(1)XRD、IR、N₂ 吸附脱附表征表明，以 Beta 分子筛微晶乳液为原料，采用纳米组装法成功合成了具有 Beta 分子筛微孔结构和 MCFs 介孔结构的复合材料；

(2)SEM 表征表明了 Beta-MCFs 呈现出不规整的表面粗糙的大颗粒结构，TEM 表征表明了 Beta-MCFs 具有和 MCFs 相同的无序三维孔道结构；

(3)催化剂的 UV-Vis DRS 谱图表明，载体中引入 BF 介微孔复合材料以后，可以有效削弱金属 Ni 与 Al₂O₃ 的相互作用，抑制 Ni 离子扩散到 Al₂O₃ 晶格中，从而提高 HDS 性能；且能提高催化剂的比表面积，增强催化剂的酸性，能较好地促进活性 Mo 的生成，这些都有利于提高催化剂的 HDS 活性；

(4)影响大分子硫化物的 HDS 反应性能的因素之一可能是由于孔径的大小，即开阔的孔道对大分子硫化物的 HDS 影响较大，随着孔径的变大其脱硫率呈现先升高后下降的趋势，所以只有当 TMB/P123 比例适当时，才能发挥其良好的道优势，有效地提高催化剂的加氢脱硫活性。本研究中当 TMB/P123=0.5 时，相应的催化剂达到了最高的脱硫率，高达 98.1%，所得的产品中硫含量为 $19.8\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ 。

致谢

感谢国家自然科学基金(No.21276277, U1463207)、中石油重大专项和广西大学广西石化资源加工及过程

强化技术重点实验室开放基金(2012K01)对本论文工作的支持和资助。

REFERENCES

- [1] Huang L, Guo W, Deng P, et al. Investigation of Synthesizing MCM-41/ZSM-5 Composites[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2000, 104(13): 2817-2823
- [2] Xiaofeng Zhou, Aijun Duan, Zhen Zhao*, Huadong Wu, Jianmei Li, Yuechang Wei, Guiyuan Jiang, Jian Liu. Synthesis of Hierarchically Porous Silicas with Mesophase Transformations in Quadru-Component Microemulsion-Type System and the Catalytic Performance for Dibenzothiophene Hydrodesulfurization[J]. Journal of Material Chemistry A, 2014, 2: 6823-6833
- [3] Kloetstra K R, Zandbergen H W, Jansen J C et al. Overgrowth of mesoporous MCM-41 on faujasite[J]. Microporous and mesoporous Materials, 1996, 6(5-6): 287-293
- [4] Triantafyllidis K S, Iliopoulou E F, Antonakou E V et al. Hydrothermally stable mesoporous aluminosilicates (MSU-S) assembled from zeolite seeds as catalysts for biomass pyrolysis[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2007, 99(1-2): 132-139
- [5] Umamaheswari V, Palanichamy M, Murugesan V. Isopropylation of m-Cresol over Mesoporous Al-MCM-41 Molecular Sieves[J]. Journal of Catalysis, 2002, 210(2): 367-374
- [6] Zhang, D. Q; Duan, A. J; Zhao, Z; Xu, C. M. Synthesis, characterization, and catalytic performance of NiMo catalysts supported on hierarchically porous Beta-KIT-6 material in the hydrodesulfurization of dibenzothiophene[J]. Journal of Catalysis, 2010, 274: 273-286
- [7] Atanasova P, Tabakova T, Vladov C, et al. Effect of phosphorus concentration and method of preparation on the structure of the oxide form of phosphorus-nickel -tungsten/alu-mina hydrotreating catalysts[J]. Applied Catalysis A: General, 1997, 161(1-2): 105-119
- [8] Huadong Wu, Aijun Duan*, Zhen Zhao*, Tianshu Li, Roel Prins, Xiaofeng Zhou Synthesis of NiMo hydrodesulfurization catalyst supported on a composite of nano-sized ZSM-5 enwrapped with KIT-6 and its high isomerizationselectivity[J]. Journal of Catalysis, 2014, 317: 303-317

【作者简介】



王喜龙（1989-），男，汉族，硕士研究生。研究方向：催化剂设计与制备；学习经历：2009-2013，中国石油大学（北京）本科，2013-至今，中国石油大学（北京）硕士。Email: xlwang2009@163.com