

NiMo/TiO₂ Hydrodesulfurization Catalysts Prepared from Wet-Mixing-Kneading

Da-hua Huang, Shan-shan Chen, Li-cheng Li, Zhu-hong Yang *, Xiao-hua Lu

(State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Email: zhhyang@njut.edu.cn¹, huangdahua0619@163.com².

Abstract: A novel NiMo/TiO₂ molding catalyst used for the hydrodesulfurization (HDS) was prepared by wet-mixing-kneading method, in which the amorphous titanic acid hydrate [H₂Ti₂O₅·nH₂O] and amorphous titanium compounds were used as the raw materials, the ammonium heptamolybdate [(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O] and nickel nitrate hexahydrate [(Ni(NO₃)₂·6H₂O)] were used as the active component solutions. The catalyst was well characterized by some techniques, such as X-ray diffraction (XRD), N₂ adsorption-desorption, and its HDS activity for dibenzothiophene was evaluated in a continuous-flow fixed-bed micro-reactor, compared with the NiMo/TiO₂ catalyst prepared from impregnation method. The XRD results showed that the wet-mixing-kneading catalyst and impregnation catalyst are all pure anatase phase. The surface area of the wet-mixing-kneading catalyst is higher than that of impregnation catalyst. The results of dibenzothiophene hydrodesulfurization showed that the wet-mixing-kneading catalyst has higher activity than the impregnation catalyst.

Keywords: wet-mixing-kneading method, hydrodesulfurization, NiMo/TiO₂, dibenzothiophene

混捏法制备 NiMo/TiO₂ 加氢脱硫成型催化剂

黄大华, 陈闪山, 李力成, 杨祝红*, 陆小华

(南京工业大学, 材料化学工程国家重点实验室, 江苏南京, 210009)

Email: zhhyang@njut.edu.cn¹, huangdahua0619@163.com².

摘要: 以 H₂Ti₂O₅·nH₂O 和钛的非晶态化合物为成型载体原料, 以 (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O 和 Ni(NO₃)₂·6H₂O 为活性组分前驱体, 采用混捏法制备 NiMo/TiO₂ 加氢脱硫成型催化剂。以 XRD 和 BET 等手段对催化剂进行表征, 在催化剂中压微反活性评价装置上考察了其对二苯并噻吩加氢脱硫活性的影响, 并与传统浸渍法制备的 NiMo/TiO₂ 成型催化剂进行了比较。结果表明, 两种制备方法均能得到纯锐钛矿相的 NiMo/TiO₂ 成型催化剂, 其中混捏法制备的成型催化剂比表面积是浸渍法得到的催化剂比表面积 2 倍以上, 加氢脱硫活性相对提高 10%。

关键字: 混捏法; 加氢脱硫; NiMo/TiO₂; 二苯并噻吩

1 前言

当前原油重质化和劣质化程度日益加深, 人们的环保意识逐渐增强, 国际上美国、欧盟、日本先后制定并执行了严格的清洁柴油生产标准, 对柴油中的硫

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(20736002); 国家自然科学基金委员会与香港研究资助局联合科研基金(20731160614); 国家自然科学基金(20976080); 国家高技术研究发展计划 863 项目(2006AA03Z455); 江苏省高技术研究项目(BG2007051); 江苏省产学研联合创新资金(BY2009107)。

含量、芳烃含量等进行严格限制, 其中限制硫含量的任务更为迫切。近年来, 环境法规定对燃料中硫含量要求越来越严格, 特别是我国车用无铅汽油标准所规定的最高硫含量正处于从欧III(350 μg/g)向欧IV(50 μg/g)的过渡阶段, 使得加氢脱硫(HDS)催化剂越来越受到人们的重视。工业上应用最多的加氢脱硫催化剂是以 γ-Al₂O₃ 为载体的 CoMo, NiMo 和 NiW 体系。但是自 Tauste^[1]等人发现贵金属与 TiO₂ 载体之间的“强相互作用”(SMSI)以来, 深入研究发现其可以明显改善

活性组分在载体表面的分散,从而有利于大幅提高催化剂表面活性组分的数量和催化剂的催化活性,使得 TiO_2 成型材料不仅可以直接作为催化剂使用,还可以用于许多反应的活性载体。在 CO 甲烷化反应中,其活性比用 Al_2O_3 和 SiO_2 作为载体高1-2倍^[2];在 CO 氧化反应中,研究发现 Au/TiO_2 催化剂具有良好的低温催化氧化活性^[3];以纳米 TiO_2 为载体制备的 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 基SCR成型催化剂,对燃煤电厂烟气具有良好的脱硝率^[4];而作为加氢脱硫催化剂载体,发现 CoMo/TiO_2 的催化活性比 $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 要高,并且催化剂无需预硫化^[5-7]。因此, TiO_2 代替 Al_2O_3 和 SiO_2 作催化剂成型载体具有活性及选择性高、不需预硫化等优点,是一种新型的环境友好催化材料,具有很好的发展应用前景。本课题组通过前期努力,已经初步具备具有自主知识产权的高比表面积($139\text{ m}^2/\text{g}$)、高结晶度(80%)、介孔孔径分布窄(8.7 nm)的纯锐钛矿相介孔 TiO_2 晶须^[8,9],以该介孔 TiO_2 晶须材料为基材,进一步开发出了一种高比表面积介孔 TiO_2 晶须成型材料的制备方法^[10];以 $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\cdot n\text{H}_2\text{O}$ 和钛的非晶态化合物为原料,成型出高机械抗压强度(5-15 MPa),高比表面积($20\text{-}400\text{ m}^2/\text{g}$)的柱状纯钛载体^[11]。

油品加氢精制或加氢脱硫的 NiMo/TiO_2 催化剂传统常采用浸渍法获得。具体步骤主要为,首先制备出氧化钛载体,然后将 Ni 和 Mo 活性组分浸渍到载体上,最后经烘干和焙烧而成,但两次烘干和焙烧(成型载体制备时也经过一次烘干和焙烧)使得其工艺较复杂且催化剂成本相对较高。工业催化剂开发应当在考虑成本的前提下还要节约时间和能耗,其中将担载与成型过程耦合制备成型催化剂将是解决这一问题的良好方案。张孔远等^[12]探讨了不同方法制备的 $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ 加氢脱硫催化剂,指出湿混法制备的催化剂比浸渍法制备的加氢脱硫催化剂活性高且活性组分在载体上分散均匀。

本文采用一种湿法混捏技术制备出 NiMo/TiO_2 催化剂,具体将 Ni 和 Mo 的金属化合物溶液与 $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\cdot n\text{H}_2\text{O}$ 和钛的非晶态化合物经混料、捏合、成型、烘干和焙烧而成,并对比了该制备方法与浸渍法制备的成型催化剂在比表面积、孔容和加氢脱硫活性方面的情况。

2 实验部分

2.1 原料及试剂

水合钛酸($\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\cdot n\text{H}_2\text{O}$);钛的非晶态化合物(课

题组自制);四水合钼酸铵($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$,分析纯(AR),国药集团化学试剂有限公司);硝酸镍($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, AR, 国药集团化学试剂有限公司);二苯并噻吩($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S}$),优级纯(GR, ACROS);十氢萘($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$, AR, 国药集团化学试剂有限公司);二硫化碳(CS_2 , AR, 国药集团化学试剂有限公司);去离子水(自制)。

2.2 催化剂的制备

湿混法制备催化剂:将 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 与适当的溶剂配成均匀透明溶液,然后与 $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\cdot n\text{H}_2\text{O}$ 和钛的非晶态化合物一起经捏合、挤条、烘干和焙烧而成。浸渍法催化剂:将 $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\cdot n\text{H}_2\text{O}$ 和钛的非晶态化合物与有机粘结剂经混合、捏合、挤条、烘干和焙烧制成纯氧化钛成型载体,然后采用等体积法用 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶液共浸渍,再经烘干和焙烧而成。制得 MoO_3 的质量分数为11%, NiO 的质量分数为2.86%的催化剂。

2.3 催化剂的活性评价

在实验室中压固定床微型反应装置上进行 NiMo/TiO_2 催化剂的加氢脱硫活性评价。1 mL催化剂装填于管式反应器的中段,两端以石英砂装填。以质量分数为1%的二苯并噻吩(DBT)-十氢萘模型溶液作为反应原料,3%二硫化碳(CS_2)/十氢萘为预硫化液。催化剂首先预硫化10 h,然后在温度为 $300\text{ }^\circ\text{C}$,压力为2 MPa,氢油比(v/v)为600,体积空速为 6 h^{-1} 切换成反应液。待活性稳定6 h之后进行条件实验,每隔1 h收集一次反应产物进行色谱分析产物中DBT的质量分数。反应产物用SP-6890型气相色谱进行分析,氢火焰(FID)检测器,OV-101毛细管柱,采用面积归一法计算DBT的转化率。

2.4 催化剂和载体的表征

2.4.1 X射线粉末衍射

采用德国BRUKER公司生产的D8 Advance型X射线衍射仪(XRD)测定样品的晶体结构, $\text{Cu K}\alpha$ 射线($\lambda=0.1542\text{ nm}$), Ni 滤波片,电流40 mA,电压40 kV,扫描范围 $5\text{-}60^\circ$,扫描步长 $0.05^\circ/\text{step}$ 。

2.4.2 BET 表征

采用美国麦克公司生产的Tristar3020M比表面积孔隙吸附测定仪,采用低温液氮吸附/脱附技术测定样品

的比表面积、孔容和孔径分布。用BET法计算比表面积(S_{BET})和平均孔径(d_p),从氮气脱附等温线上计算得到孔容(V_p)。

3 结果与讨论

3.1 XRD 表征

图1是TiO₂成型载体、混捏法制备催化剂和浸渍法制备的催化剂的XRD图谱。从图中可以看出,两种方法制备的NiMo/TiO₂催化剂均为纯锐钛矿相,且没有出现NiO和MoO₃的特征峰,说明Mo和Ni已经较好负载到TiO₂成型载体上,没有形成晶态NiO和MoO₃,并且从图中可以看出浸渍法制备的催化剂结晶度较高,这是由于浸渍法经过二次焙烧后,TiO₂结晶度有所提高。

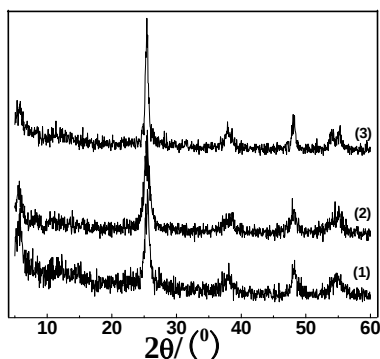


Fig.1 XRD images of TiO₂ support and NiMo/TiO₂ shaped catalyst prepared from different methods. (1) TiO₂ support; (2) wet-mixing kneading catalyst; (3) impregnation catalyst

图1 TiO₂成型载体与不同方法制备的成型催化剂的XRD图谱

3.2 BET 表征

图2为TiO₂成型载体及其混捏法和浸渍法制备的成型催化剂N₂吸脱附曲线。从图中可以看出,3条N₂吸脱附曲线均属于IV型,说明载体在成型后仍具有介孔TiO₂晶须所特有的介孔结构^[8],且担载催化剂后介孔结构仍然存在。

表1具体列出了TiO₂成型载体、混捏法和浸渍法制备的催化剂其比表面积、孔容和孔径数据。从表1可以看出,混捏法制备的催化剂比表面积不仅要高于浸渍法制备的催化剂比表面积而且还大于成型载体的比表面积。这是因为混捏法制备的催化剂是将(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O和Ni(NO₃)₂·6H₂O溶液加入到原

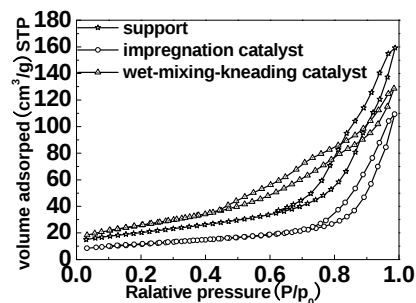


Fig.2 N₂ adsorption-desorption isotherms of TiO₂ support and NiMo/TiO₂ catalyst prepared from different methods

图2 TiO₂载体和不同方法制备的NiMo/TiO₂催化剂N₂吸脱附等温线

料中经一次成型、烘干和焙烧而成,在催化剂焙烧过程中活性组分金属盐的分解和分散是与原料的分解同时进行的,活性组分保留在载体的孔道内,对催化剂结构起到了支撑作用,因此混捏法催化剂具有较大的比表面积。浸渍法制备催化剂是用(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O和Ni(NO₃)₂·6H₂O溶液浸渍焙烧后的载体,载体经过二次焙烧后孔道坍塌,比表面积下降和孔容减小。另外,载体表面和孔道中的活性组分经过烘干和焙烧分解为氧化物,载体的部分孔道被活性组分堵塞,导致内表面积的缺失,活性组分分散不均匀,从而孔径明显增加。

Table 1 Pore structure parameters of TiO₂ support and NiMo/TiO₂ catalysts prepared from different methods

表1 TiO₂成型载体和不同方法制备的催化剂比表面积(S_{BET})、孔容(V_p)、孔径(d_p)数据

Sample	S_{BET} /(m ² ·g ⁻¹)	V_p /(cm ³ ·g ⁻¹)	d_p /nm
Support	72.2	0.25	13.6
Impregnation catalyst	40.7	0.17	16.6
Wet-mixing-kneading catalyst	93.2	0.19	8.54

3.3 催化剂活性评价

图3为混捏法和浸渍法制备的成型催化剂的DBT加氢脱硫活性比较。从图中可以看出,混捏法制备的催化剂比浸渍法制备的催化剂加氢脱硫活性高出10%

左右。这是因为混捏法制备的催化剂比表面积相对于浸渍法制备的催化剂比表面积高，因此活性组分相对于浸渍法制备的催化剂分散均匀，从而其催化剂加氢脱硫活性提高。

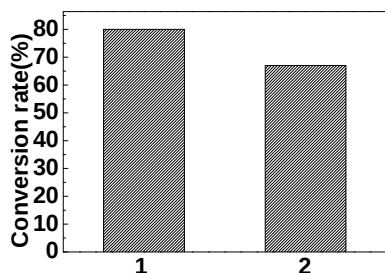


Fig.3 The hydrodesulfurization activity of NiMo/TiO₂ prepared from different methods

1. wet-mixing-kneading method; 2. impregnation method

图 3 不同方法制备的 NiMo/TiO₂ 加氢脱硫催化剂活性比较

4 结论

(1) 混捏法和浸渍法制备的 NiMo/TiO₂ 催化剂均为纯锐钛矿相，没有出现明显的 NiO 和 MoO₃ 的特征峰。

(2) 混捏法制备的催化剂相对于浸渍法制备的催化剂来说，比表面积和孔容均有所提高。

(3) 混捏法制备的催化剂加氢脱硫活性比浸渍法催化剂高出 10%左右。

References (参考文献)

- [1] Tauster S J, Fung S C, Garten R L. Strong metal-support interactions-group-8 noble metals supported on TiO₂ [J]. J Am Chem Soc, 1978, 100(1): 170-175
- [2] Vannice M A, Garten R L. CO hydrogenation reactions over titania-supported nickel [J]. J Catal, 1980, 66(1): 242-247
- [3] Zhu Y H, Li W, Zhou Y X, et al. Low-temperature CO oxidation of gold catalysts loaded on mesoporous TiO₂ whisker derived from potassium dititanate [J]. Catal Lett, 2009, 127(3-4): 406-410
- [4] Feng Li. Study of SCR catalyst for coal-fired flue gas denitrification grafted on nanometer titania [D]. Southeast University, 2006.
李锋, 以纳米 TiO₂ 为载体的燃煤烟气脱硝 SCR 催化剂的研究 [D]. 东南大学, 2006
- [5] Yasuaki O, Akinori M, Toshinobu I. Active sites of molybdenum sulfide catalysts supported on Al₂O₃ and TiO₂ for hydrodesulfurization and hydrogenation [J]. J Catal, 1989, 120(1): 29-45
- [6] Escobar J, Toledo J, Cortes M A, et al. Highly active sulfided CoMo catalyst on nano-structured TiO₂ [J]. Catalysis today, 2005, 106 (1-4): 222-226
- [7] Chenghua Peng, HuaFu Yan, Shenbing Long, et al. Study on non-presulfurizing process of the new-type Co-Mo/TiO₂ hydro-conversion catalyst [J]. Modern Chemical Industry, 1997, (2):30-32.
彭成华, 阎华甫, 沈炳龙. 新型 Co-Mo/TiO₂ 加氢转化催化剂不预硫化过程的研究 [J]. 现代化工, 1997, (2): 30-32.
- [8] Ming He, Xiaohua Lu, Xing Feng, et al. A simple approach to mesoporous fibrous titania from potassium Dtitanate [J]. Chem Commun, 2004, 2202-2203
- [9] Xiaohua Lu, Ming He, Zhuhong Yang, et al. Synthesis of titania with high specific surface area [P]. ZL03158274.5, 2005
陆小华, 何明, 杨祝红, 等. 一种高比表面积的氧化钛合成方法 [P]. 中国发明专利: ZL03158274.5, 2005
- [10] Xiaohua Lu, Yaxin Zhou, Zhuhong Yang, et al. Preparation method of mesopore titanium oxide whisker shaping material [P]. CN100421783C, 2005
陆小华, 周亚新, 杨祝红, 等. 一种介孔氧化钛晶须成型材料的制备方法 [P]. 中国发明专利: CN100421783C, 2005
- [11] Zhuhong Yang, Shanshan Chen, Xiaohua Lu, et al. Preparation method of titanium oxide shaping material with high strength, high specific surface area and high activity [P]. CN101716532A, 2010
杨祝红, 陈闪山, 陆小华, 等. 高强度、大比表面积和高反应活性氧化钛成型材料的制备方法 [P]. 中国发明专利: CN101716532A, 2010
- [12] Kongyuan Zhang, Aihua Liu, Jing Yan, et al. Characterization of CoMo/Al₂O₃ Hydrodesulfurization Catalysts Prepared by Different Methods [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2005, 26(8):639-644.
张孔远, 刘爱华, 燕京, 等. 不同方法制备的 CoMo/Al₂O₃ 的加氢脱硫催化剂的表征 [J]. 催化学报, 2005, 26(8): 639-644.