

催化剂与载体制备

氧化铝载体的水热改性研究

刘百军¹, 张金霞¹, 方维平², 胡长禄³

(1. 中国石油天然气集团公司催化重点实验室, 中国石油大学(北京), 北京 102249;

2. 厦门大学化学系, 福建 厦门 361005; 3. 中国石化抚顺石油化工研究院, 辽宁 抚顺 113001)

摘要: 采用低温水热处理技术对 γ - Al_2O_3 载体进行改性, 通过 XRD、SEM、BET 及 NH_3 -TPD 等测试表征技术对改性后的氧化铝进行表征。研究表明, 低温水热处理 γ - Al_2O_3 时, γ - Al_2O_3 部分再水合生成拜耳石, 焙烧后形成 γ - η - Al_2O_3 , 此双结构氧化铝表面形态为均匀分散的球形细小颗粒, 双结构氧化铝载体制备的催化剂表面酸性能与常规 γ - Al_2O_3 制备的催化剂相比, 强酸中心的酸强度减弱, 弱酸中心的酸强度增强。

关键词: 氧化铝载体; 水热处理; γ - η - Al_2O_3 双结构氧化铝

中图分类号: TQ426.65 文献标识码: A 文章编号: 1008-1143(2006)11-0056-04

Hydrothermal modification of alumina carrier

LIU Bai-jun¹, ZHANG Jin-xia¹, FANG Wei-ping², HU Chang-lu³

(1. CNPC Key Laboratory of Catalysis, China University of Petroleum, Beijing 102249, China;

2. Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China;

3. Sinopec Fushun Research Institute of Petroleum and Petrochemicals, Fushun 113001, Liaoning, China)

Abstract: γ - Al_2O_3 carrier was modified by hydrothermal treatment and characterized by XRD, BET, SEM and NH_3 -TPD techniques. The results showed that γ -alumina transform to bayerite after hydrothermal treatment at lower temperature, while γ - η -alumina formed after calcination. Uniformly-dispersed fine spherical grains exist the surface of the doubly-structured alumina. Compared with untreated γ - Al_2O_3 , strength of the strong acidic sites declined while that of weak acidic sites increased.

Key words: alumina carrier; hydrothermal treatment; gamma-eta alumina; doubly-structured alumina

CLC number: TQ426.65 **Document code:** A **Article ID:** 1008-1143(2006)11-0056-04

在日益苛刻的环保法规要求生产低硫和低氮清洁油品的同时, 原油中的硫和氮含量均有上升趋势。含氮化合物对原油的催化加工和产品的使用性能有不利影响, 加氢脱氮工艺是解决此问题的有效手段。研制高效和稳定性好的加氢脱氮催化剂是提高油品加工性能的有效手段。目前主要通过选择高比表面积载体、对载体进行改性或添加助剂的方法来提高催化剂活性^[1-3]。水热处理法是对 γ - Al_2O_3 进行改性的常用方法。黄伟莉等^[6-9] 研究表明, 通过

对 γ - Al_2O_3 进行高温水热处理, 可以达到对载体扩孔的目的, 从而提高催化剂的加氢精制活性。本文在 60 °C 和 80 °C 低温下, 对 γ - Al_2O_3 进行不同时间的水热处理, 制备得到 γ - η - Al_2O_3 双结构氧化铝载体, 为氧化铝的改性提供了一条新途径。

1 试验部分

1.1 载体的制备

将大孔拟薄水铝石放入马弗炉, 在空气气氛下,

收稿日期: 2006-06-26 基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973 计划)资助项目(2004CB217805)

作者简介: 刘百军(1965—), 男, 博士, 副研究员。

室温以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升温至 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 并保持 3 h, 得到 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。将 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末置入内衬为聚四氟乙烯的高压釜, 加入去离子水, 搅拌均匀, 放入烘箱, 在不同温度下, 保持不同时间, 水热处理后, $110\sim 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 干燥 12 h, $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 焙烧 3 h, 制得系列载体。

1.2 样品的表征

样品的比表面积和孔结构在 ASAP 2020M 型物理吸附仪上用 N_2 吸附测定, 测量前 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 脱气 3 h。SEM 谱图在 Cambridge S-360 电镜上进行, 放大 5 000 倍, 分辨率为 4 nm, 最高电压为 200 kV, 最

低 5 kV, 工作电压 20 kV。样品的物相用 Shimadzu XRD-6000 型 X 射线衍射仪测定, $\text{CuK}\alpha$ 射线 ($\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$) 为辐射源, Ni 滤光片, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, 扫描范围 $2\theta=10^{\circ}\sim 70^{\circ}$, 扫描速率 $4^{\circ}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 样品的晶相结构

图 1~2 为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 经低温 ($60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$) 时水热处理前后样品的 XRD 谱图。

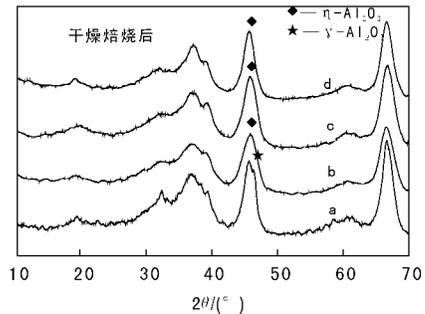
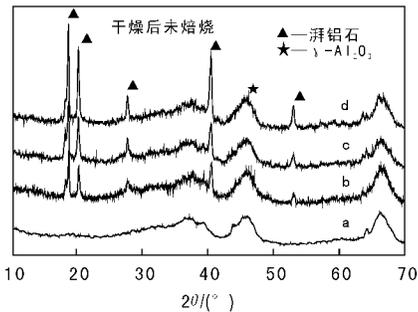


图 1 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水热处理时间对氧化物晶型的影响

Figure 1 Influence of hydrothermal treatment time (at $60\text{ }^{\circ}\text{C}$) on crystal form of alumina

(a) 0; (b) 6 h; (c) 12 h; (d) 24 h^[11-12]

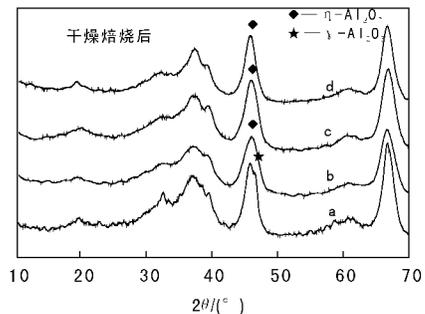
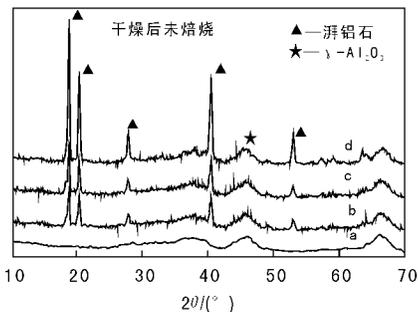


图 2 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水热处理时间对氧化物晶型的影响

Figure 2 Influence of hydrothermal treatment time (at $80\text{ }^{\circ}\text{C}$) on crystal form of alumina

(a) 0; (b) 6 h; (c) 12 h; (d) 24 h

由图 1~2 可见, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 经低温水热处理 6 h 后, 样品出现勃铝石晶相特征峰 ($2\theta=18.840^{\circ}$, 20.416° , 27.880° , 40.601° , 53.156°)^[7], 同时还保留 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 特征峰。随着水热处理时间延长, 勃铝石特征峰峰强度增强, 表明样品表面勃铝石生成量随水热处理时间的延长而增加。从图 1~2 还可看出, 未经水热处理的样品焙烧后只出现 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶相特征峰。低温水热处理 6 h 后, 焙烧样品 XRD 谱图出现

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶相特征峰 (在 $2\theta=45.84^{\circ}$ 处, $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为单峰, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为双峰^[11])。结合干燥产物 XRD 图 1~2 再水合产物有勃铝石生成, 勃铝石在 $400\sim 750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的空气气氛中焙烧生成 $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^[7]。由于干燥未焙烧样品中保留 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的特征峰, 因此, 低温水热处理后, 焙烧产物为 $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 两者相结合的氧化铝混合物, 其中 $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 所占比例取决于再水合产物中勃铝石的量。

2.2 样品的 SEM

图3为氧化铝载体改性前后的SEM图。

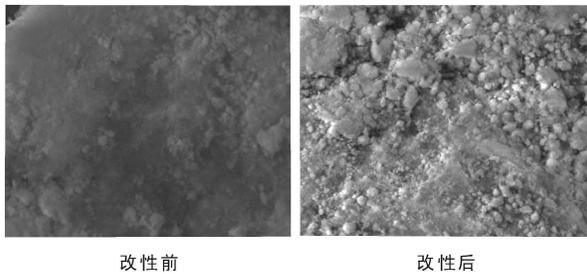


图3 氧化铝载体改性前后的SEM图($\times 5\ 000$)
Figure 3 SEM images of γ - Al_2O_3 and modified Al_2O_3 ($\times 5\ 000$)

由图3可以看出,水热处理前的 γ - Al_2O_3 载体表面颗粒呈较为光滑的分散态,表面没有太多凸起的小颗粒。 γ - Al_2O_3 经 $80\ ^\circ\text{C}$ 水热处理24 h后,得到80-24载体,其表面形态为均匀分散的球形细小颗粒。结合图2XRD表征结果可以看出, γ - Al_2O_3 经 $80\ ^\circ\text{C}$ 水热处理24 h后, γ - Al_2O_3 部分再水合生成潞铝石晶相,焙烧后为 η - γ - Al_2O_3 双结构氧化铝载体。在此双结构氧化铝载体中,载体表面均匀分散的球形细小颗粒使氧化铝载体表面变得不平整而凹凸不平,同时又会占据一定的 γ - Al_2O_3 孔道, η - γ - Al_2O_3 双结构载体表面形成的球形细小颗粒可改善活性金属组分在载体表面的分散性,改善活性组分与载体间的强相互作用,对提高催化剂的加氢处理活性起着关键作用,这与微反结果一致。

2.3 样品的孔结构

比表面积和孔结构是载体的重要物化性能参数, γ - Al_2O_3 经水热处理后,载体的比表面积、孔容和平均孔径均发生变化,结果见表1。

表1 载体样品的比表面积、孔容和平均孔径
Table 1 BET surface area, pore volume and average pore diameter of the carriers

载体	比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	孔容/ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	平均 孔径/nm
γ - Al_2O_3	276.3	0.89	10.8
60-12	267.9	0.58	7.8
60-24	268.3	0.53	7.0
80-6	276.9	0.86	10.6
80-12	288.7	0.74	9.0
80-24	276.4	0.56	8.0

从表1可以看出,水热处理前的 γ - Al_2O_3 比表面积为 $276.3\ \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,孔容 $0.89\ \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$,平均孔径 $10.8\ \text{nm}$ 。 γ - Al_2O_3 在 $60\ ^\circ\text{C}$ 经12 h和24 h的水热处理后,得到60-12载体和60-24载体,其比表面积、孔容和平均孔径下降。经 $80\ ^\circ\text{C}$ 水热处理6 h后,得到80-6载体,其比表面积变化不大;水热处理12 h后,得到80-12载体,比表面积出现增大现象,孔容和平均孔径下降。 $60\ ^\circ\text{C}$ 和 $80\ ^\circ\text{C}$ 水热处理时,载体比表面积变化规律不同,主要是由于在 $60\ ^\circ\text{C}$ 和 $80\ ^\circ\text{C}$ 下, γ - Al_2O_3 再水合生成的潞铝石晶貌不同,分布于氧化铝表面的方式也不同^[9]。 γ - Al_2O_3 在 $60\ ^\circ\text{C}$ 时,再水合生成棱柱状的潞铝石,占据氧化铝的孔道,焙烧后载体的孔容和平均孔径比 γ - Al_2O_3 的孔容和平均孔径下降较多。 γ - Al_2O_3 在 $80\ ^\circ\text{C}$ 时,再水合生成球形颗粒状的潞铝石,焙烧后成为球状的 η - Al_2O_3 ,占据 γ - Al_2O_3 的部分孔道,孔容和平均孔径减小幅度较小,且比表面积变化不大,甚至还可能会出现上升的现象。但以上各改性载体的比表面积均大于 $250\ \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,孔容大于 $0.6\ \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$,平均孔径 $7 \sim 11\ \text{nm}$,符合加氢脱氮催化剂对载体的要求^[8-9]。

3 结论

- (1) γ - Al_2O_3 经低温水热处理后生成潞铝石,在高温下,焙烧生成 γ - η - Al_2O_3 双结构的氧化铝。
- (2) η - γ - Al_2O_3 双结构氧化铝载体表面形成的球形细小颗粒对分散催化剂活性组分有利。
- (3) 低温水热改性过程中,载体的比表面积变化不大,但平均孔径有所降低,且分布更集中。

参考文献:

- [1] CALAFAT A, LAINE J, LOPEZ-Agudo A, et al. Effect of surface oxidation of the support on the thiophene hydrodesulfurization activity of Mo, Ni, and NiMo Catalysts supported on activated carbon [J]. J Catal, 1996, 62: 20-30.
- [2] LEW ANDOWSKI M, SARBAC Z. The effect of boron addition on hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation activity of NiMo/ Al_2O_3 catalysts [J]. Fuel, 2000, 79: 487-495.
- [3] BORQUE M P, LÓPEZ-Agudo A, OLGUÍN E, et al. Catalytic activities of Co(Ni) Mo/ TiO_2 - Al_2O_3 catalysts in gasoil and thiophene HDS and pyridine HDN: Effect of the

- TiO₂-Al₂O₃ composition [J]. Appl Catal A: Gen, 1999, 180: 53-61.
- [4] ZUZANIUK V, PRINS R. Synthesis and characterization of silica-supported transition-metal phosphides as HDN catalysts [J]. J Catal, 2003, 219: 85-96.
- [5] CHUL P Y, HYUN-Ku R. Hydrodenitrogenation of pyridine over GaNiMo/Al₂O₃ catalyst; Effect of gallium [J]. Appl Catal A: Gen, 1999, 179: 145-153.
- [6] 黄伟莉, 刘百军, 孙发民, 等. 拟薄水铝石脱水产物 γ -Al₂O₃ 在较低温度下的再水合过程研究 [J]. 工业催化, 2004, 12(10): 44-48.
- [7] 商连第. 八种晶型氧化铝的研制与鉴别 [J]. 化学世界, 1994, 346-350.
- [8] 程昌瑞, 朱华青, 杜明仙, 等. 重油加氢脱氮催化剂的研制. I. 载体氧化铝的 pH 摆动法制备 [J]. 石油炼制与化工, 1999, 30(4): 139-42.
- [9] SPEIGHT J G. The chemistry and technology of petroleum [M]. New York: Marcel Dekker, 1991.
- [10] ANGMORTER P K, SIMPSON H. Hydrotreating catalyst and process; US, P4568449 [P]. 1986.
- [11] 苏永庆, 王宇飞, 陈尤累, 等. 微波辐照下 Al₂O₃ 超细粉末的制备 [J]. 有色金属, 1999, 51(2): 60-62.
- [12] 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.
- [13] 韩崇仁. 加氢裂化工艺与工程 [M]. 北京: 中国石化出版社, 2001: 235.
- [14] SHABI J, GUOHE Q, BALUSAMI K, et al. Catalytic functionalities of supported sulfides. V. C-N bond hydrogenolysis selectivity as a function of promoter type [J]. J Catal, 1988, 113: 206-219.

信息与动态

Linde 公司“ α -Sablin”工艺即将工业化

在 2006 年德国法兰克福召开的 Achema 会议上, 德国 Linde 公司称其开发的选择性催化合成直链 α -烯烃 (LAO) 工艺“ α -Sablin”将首次应用于 Jubail 联合石化公司在沙特阿拉伯 Al-Jubail 地区新建的工业装置。该装置正由 Linde 公司负责建设。

“ α -Sablin”工艺采用双组分催化剂体系, 即采用专利公开的锆化合物, 并以市场上购得的烷基铝为助催化剂, 使乙烯发生齐聚反应。反应在 2.0 ~ 3.0 MPa 和 60 ~ 100 °C 温和条件下进行, 优于传统反应技术 (压力为 20.0 MPa, 温度高达 300 °C)。由于该催化剂在高于正常反应温度下会烧毁, 因此, 反应不能在强放热且非可控的聚合反应条件下进行。

另外, 与其他需要多个步骤的反应 (例如异构化和歧化) 不同的是, “ α -Sablin”工艺的链增长和链终止过程在同一反应器内发生, 因此是一步反应。链增长和链终止过程由 Al/Zr 物质的量比决定, 因此, 只要调整催化剂与助催化剂的含量即可得到所需的

产品分布。例如高 Al/Zr 比率可使产物中 C₄ ~ C₈ LAO 含量为 80%。该络合物催化剂具有较高的活性和选择性, 采用 1 kg 锆络合物可生产高达 20 t LAO 产品。

在正在建造的装置中, 齐聚反应在泡罩塔反应器中进行。将溶剂和液态催化剂组分送入两相反应塔板, 乙烯通过气相分布系统送至塔底。根据热力学动态相平衡, 长链 α -烯烃和溶剂以侧线方式从两相反应塔板中移出, 短链 α -烯烃和剩余乙烯则从反应塔顶移出。部分 α -烯烃产品和部分溶剂在内置冷凝器中冷凝, 并内部回流。

乙烯进料不仅用作原料, 而且使两相反应塔板充分混合。由于齐聚是强放热反应, 因此, 乙烯还用作冷却剂, 可移除 LAO 反应器中的反应热。“ α -Sablin”工艺的这个特点使其不必使用外部冷却器, 而外部器会因极少量的聚合而产生堵塞现象。

www.chemsina.com 2006-09-05