

学校编码: 10384

分类号_____ 密级_____

学号: 20520101151617

UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

棒状加氢脱金属载体及镍钨催化剂的研制

Preparation of nanorod carriers and NiW catalysts for
hydrodemetallization

吴钟芳

指导教师姓名: 伊晓东 副教授

方维平 教授

专 业 名 称: 物理化学

论文提交日期: 2013 年 05 月

论文答辩日期: 2013 年 06 月

学位授予日期: 2013 年 月

答辩委员会主席_____

评 阅 人_____

2013 年 05 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘要

近年来,随着原油资源的劣质化、可用轻油量减少及生产清洁油品的需求,渣油加氢脱金属得到愈加的重视。渣油加氢处理过程中,钒和镍以硫化物的形式沉积在催化剂上,堵塞催化剂孔道、活性位减少及污染其活性相,使催化剂迅速失活。因此,研究和开发具有高催化活性及稳定性的加氢脱金属催化剂具有重要意义。

本文首先采用水热合成法制备了具有介孔结构的非负载型 NiW 催化剂,用于卟啉镍加氢脱金属反应。原料中镍钨比对所合成的催化剂的结构、形貌、物化性质及加氢脱金属催化性能具有较大的影响。本文合成的 NiW 催化剂是一种具有层型结构的新物种,其在(001)方向结晶方向是有序的,而在其他方向是无序的。提高镍钨比有利于形成棒状形貌的催化剂,当原料中镍钨比为 0.7-0.9 时,所制得的催化剂具有较大比表面积和孔径、较好的低温可还原性及较强的吸氢能力,从而具有较高的加氢脱金属催化性能。

其次,采用水热合成法制备了棒状氧化铝,考察了铝源、碱及其浓度对载体形貌、结构、物化性质及负载的 NiW 催化剂加氢脱金属性能的影响。其中以 2 mol/L 的氯化铝和 1 mol/L 的氨水作为铝源和碱时制备的棒状氧化铝负载的 NiW 催化剂,具有较长的棒状形貌且尺寸均匀、较大的比表面积和平均孔径、孔道通透性好,这有利于卟啉镍在孔内的传质及减少扩散限制,从而使该催化剂具有较高的加氢脱金属催化活性及稳定性。在此基础上,进一步考察了 NiW 负载量对棒状氧化铝负载的 NiW 催化剂加氢脱金属性能的影响,当氧化镍负载量为 5 wt%、氧化钨负载量为 7.5 wt% 时,催化剂加氢脱金属活性最高。

关键字: 加氢脱金属 水热合成法 棒状氧化铝 通透性 NiW/Al₂O₃ 催化剂

Abstract

Residue hydrodemetallization(HDM) excite a great deal of interest due to inferior quality of oil resources, the decreasing availability of light oils and the demand of producing clean petroleum fractions. Nickel and vanadium that exist in the form of metal sulfide deposited on the catalyst surface through a hydrotreating reaction, which lead to block of the pores, loss of active sites and poison of active sites, and ultimately deactivating rapidly. So it has been achallenging task in the petroleum refining industry to research and develop the HDM catalysts with high catalytic activity and stability

Mesoporous unsupported nickel-tungsten hydrodemetallization catalysts were prepared by hydrothermal synthesis and used for Nickel-5,10,15,20-tetraphenyl-21H,23H-porphyrin (II) (Ni-TPP) hydrodemetallization reaction. The molar ratio of nickel and tungsten in the feed has a significant effect on the structures, morphology, physicochemical properties and catalytic performance of the catalyst. The catalyst turns out to be a new species with layer-type structures. So one crystal direction is ordered along with (001) reflections and others are disordered. Catalyst morphology tends to form nanorod as the value of the molar ratio of nickel and tungsten increase. The best result was obtained on the NiW catalyst with Ni/W molar ratio of 0.7-0.9. The enhanced catalytic performance can be attributed to higher surface area and average pore size, lower reduction peak temperature as well as stronger hydrogenation-dehydrogenation function.

The nanorod-like alumina were prepared subsequently by hydrothermal synthesis. The effect of aluminum sources, bases and its concentration on the morphology, structures, physicochemical properties of the carriers and catalytic performance of the nanorod NiW/Al₂O₃ catalyst have been investigated. The sulfide NiW/Al₂O₃ catalyst using nanorod alumina as carrier prepared by AlCl₃(2M) as aluminum source and NH₃·H₂O(1M) as base showed the highest HDM activity and stability. This may be

due to that catalyst exhibits longer uniform nanorod, higher specific area and the average pore size and excellent permeability, which is beneficial to mass transport of Ni-TPP and reduce diffusion limitations. Furthermore, the effect of the Ni and W loading on the HDM catalytic performance of the catalyst is investigated. The results showed that the NiW/Al₂O₃ catalyst with the NiO loading of 5% and WO₃ loading of 7.5% showed the highest HDM activity.

Key word: hydrodemetallization(HDM); hydrothermal synthesis; nanorod alumina; permeability; NiW/Al₂O₃ catalyst

第一章 绪论	1
1.1 本课题研究的背景和意义	1
1.2 脱金属反应的历史与现状	2
1.3 加氢脱金属催化剂	6
1.3.1 加氢脱金属催化剂的设计及其作用.....	6
1.3.2 影响加氢脱金属催化剂性能的因素.....	7
1.3.3 工业 HDM 催化剂	8
1.4 HDM 反应机理	9
1.4.1 金属卟啉化合物.....	9
1.4.2 金属卟啉加氢脱金属的反应模型.....	10
1.5 鉴定和表征石油卟啉方法	12
1.6 棒/线状氧化铝的制备	13
1.7 本文研究目的和课题设计	14
第二章 实验部分	16
2.1 主要实验试剂和仪器	16
2.1.1 实验试剂.....	16
2.1.2 实验的主要仪器设备.....	17
2.2 催化剂制备	18
2.2.1 非负载镍钨加氢脱金属催化剂的制备.....	18
2.2.2 棒状氧化铝负载的镍钨加氢脱金属催化剂的制备.....	18
2.3 催化剂活性评价	19
2.3.1 模型组分镍卟啉溶液的配制.....	19
2.3.2 反应操作方法.....	19
2.3.3 活性评价装置.....	20
2.3.4 产物分析.....	20
2.4 催化剂的常规表征	22
2.4.1 BET 测试.....	22

2.4.2 XRD 测试	22
2.4.3 XRF 测试.....	22
2.4.4 H ₂ -TPR 测试.....	22
2.4.5 H ₂ -TPD 测试	23
2.4.6 NH ₃ -TPD 测试.....	23
2.4.7 Raman 测试	23
2.4.8 XPS 测试	错误!未定义书签。
2.4.9 SEM 测试	24
2.4.10 HRTEM 测试.....	24
2.4.11 吡啶吸附红外光谱.....	24
第三章 非负载型镍钨加氢脱金属催化剂的制备和研究	25
3.1 引言	25
3.2 合成温度对催化剂孔结构的影响	25
3.3 镍钨系列催化剂的加氢脱金属催化性能评价	27
3.3.1 镍钨摩尔比(投料比)对加氢脱金属催化剂活性的影响.....	27
3.3.2 催化剂加氢脱金属活性及稳定性评价.....	27
3.3.3 反应条件对 HDM 催化性能的影响	28
3.3.4 催化剂化学状态对 HDM 催化性能的影响	29
3.4 镍钨系列催化剂物化性质表征	31
3.4.1 催化剂的 XRF 表征.....	31
3.4.2 催化剂 BET 表征	31
3.4.3 催化剂的 SEM 表征	33
3.4.4 氧化态催化剂的 XRD 表征	35
3.4.5 硫化态催化剂的 XRD 表征	36
3.4.6 催化剂的 Raman 表征	37
3.4.7 催化剂的 H ₂ -TPR 表征.....	38
3.4.8 催化剂的 H ₂ -TPD 表征	39
3.5 本章小结	40
第四章 棒状氧化铝负载的镍钨加氢脱金属催化剂.....	41
4.1 前言	41
4.2 棒状氧化铝的物化性质表征	41

4.2.1 棒状氧化铝的 BET 表征	41
4.2.2 棒状氧化铝的 SEM 表征	44
4.2.3 棒状氧化铝的 XRD 表征	44
4.3 棒状氧化铝负载的镍钨加氢脱金属催化剂的表征	45
4.3.1 催化剂的活性及稳定性评价	45
4.3.2 催化剂的 BET 表征	47
4.3.3 催化剂的 SEM 表征	49
4.3.4 催化剂的 XRD 表征	49
4.3.5 催化剂的 H ₂ -TPR 表征	52
4.3.6 催化剂的 H ₂ -TPD 表征	54
4.3.7 催化剂的酸性表征	56
4.4 本章小结	60
第五章 结束语	62
参考文献	63
硕士期间发表的论文及专利	69
致谢	70

Catalogue

Chapter 1 Introduction.....	1
1.1 The background and signification of the project	1
1.2 History and actuality of hydrodemetallization reaction.....	2
1.3 Hydrodemetallization catalyst	6
1.3.1 The design and function of hydrodemetallization catalyst	6
1.3.2 The influence factor of hydrodemetallization catalytic performance	7
1.3.3 Commercial hydrodemetallization catalyst.....	8
1.4 Hydrodemetallization reaction mechanism	9
1.4.1 Metal porphyrin compounds	9
1.4.2 Hydrodemetallization reaction model of metal porphyrin compounds	10
1.5 Identification and characterization method of petroporphyrins.....	12
1.6 Preparation of nanorod or nanowire alumina.....	13
1.7 The objective and outline of the thesis	14
Chapter 2 Experiment	16
2.1 Reagent and instruments.....	16
2.1.1 Reagent	16
2.1.2 Instruments.....	17
2.2 Preparation of catalysts	18
2.2.1 Preparation of unsupported NiW catalysts	18
2.2.2 Preparation of nanorod NiW/Al ₂ O ₃ catalysts.....	18
2.3 The evaluation of catalysts	19
2.3.1 Preparation of nickel porphyrin in liquid paraffin solution	19
2.3.2 Reaction operation	19
2.3.3 Flow sheet of the activity evaluation	20
2.3.4 Analysis of products.....	20
2.4 Characterization of catalysts	22
2.4.1 BET	22

2.4.2 XRD	22
2.4.3 XRF.....	22
2.4.4 H ₂ -TPR.....	22
2.4.5 H ₂ -TPD	23
2.4.6 NH ₃ -TPD.....	23
2.4.7 Raman	23
2.4.8 XPS	错误!未定义书签。
2.4.9 SEM	24
2.4.10 HRTEM.....	24
2.4.11 FT-IR of pyridine	24
Chapter 3 Preparation and study of unsupported NiW catalysts.....	25
3.1 Introduction.....	25
3.2 Effects of temperature on the pore structure	25
3.3 The evaluation of unsupported NiW catalysts	27
3.3.1 Effects of the molar ratio of Ni/W on the HDM activity	27
3.3.2 The activity and stability evaluation	27
3.3.3 Effets of the reaction condition.....	28
3.3.4 Effets of the chemical states on the pore structure	29
3.4 Characterization of NiW series catalysts.....	31
3.4.1 XRF.....	31
3.4.2 BET.....	31
3.4.3 SEM	33
3.4.4 XRD of oxidized catalysts	35
3.4.5 XRD of sulfided catalysts	36
3.4.6 Raman	37
3.4.7 H ₂ -TPR.....	38
3.4.8 H ₂ -TPD	39
3.5 Summary.....	40
Chapter 4 The nanorod NiW/Al₂O₃ catalysts.....	41
4.1 Introduction.....	41
4.2 Characterization of the nanorod NiW/Al₂O₃ catalysts.....	41

4.2.1 BET	41
4.2.2 SEM	44
4.2.3 XRD	44
4.3 Characterization of the nanorod NiW/Al₂O₃ catalysts.....	45
4.3.1 The activity and stability evaluation of catalysts	45
4.3.2 BET	47
4.3.3 SEM	49
4.3.4 XRD	49
4.3.5 H ₂ -TPR.....	52
4.3.6 H ₂ -TPD	54
4.3.7 Acidic property of catalysts	56
4.4 Summary.....	60
Chapter 5 Conclusions.....	62
References	63
List of publications.....	69
Acknowledgement	70

第一章 绪论

1.1 本课题研究的背景和意义

世界经济的迅速发展，科学技术的快速提高，人类对能源的需求越来越大，石油仍然是人类广泛使用的重要能源与化工原料之一。据美国《油气杂志》2006年最新的数据显示，世界原油探明储量约为 1804.9 亿吨，其中中东地区的原油探明储量约为 1012.7 亿吨，约占世界总储量的 2/3。而在中国国内石油消费增长速度明显高于原油产量增长速度，供需缺口越来越大。中国国内石油生产受资源约束，产量有限，石油缺口和对外依存度不断提高。目前，中国石油(原油及油品)对外依存度已经占到 50% 以上，其中大部分进口石油来自中东地区的石油产地，到 2050 年，我国石油进口 5.6 亿吨，占世界贸易总量 32.5 亿吨的 17.23% (图 1.1)。然而，从 70 年代起，石油工业的一个明显特点是原油质量变差，即渣油产率、金属、硫及氮含量增加。同时，由于石油资源有限、市场对轻质油品

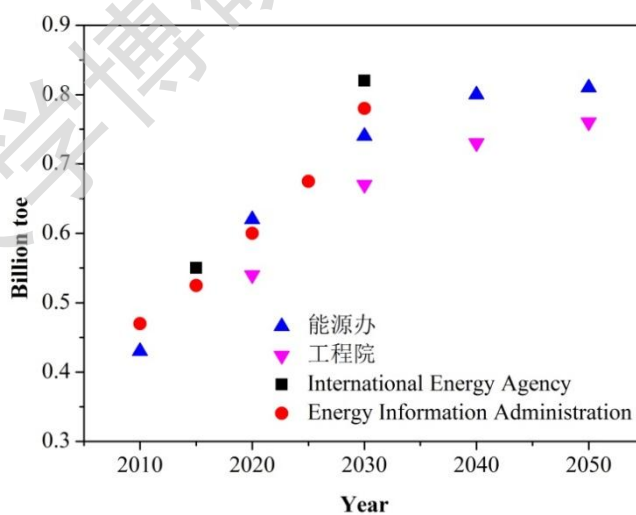


图 1.1 不同机构对中国石油需求预测

Fig. 1.1 China's oil demand forecast of different institutions

的需求逐年增加和环保法规要求日益严格等原因，各国对合理利用宝贵的石油资源和加强炼油过程环境保护等方面都高度重视。因此，石油的深度加工技术将愈发得到重视。如何合理利用和深度加工劣质或重质原油已成为当今炼油工业的重

大课题。

渣油是石油经蒸馏加工后剩余的残渣，是石油中最重的馏分，原油中 95% 以上的微量金属(诸如镍、铁、钙、钒、钠、铜及砷等)存在于渣油中，其含量虽然很少，但对重油加工影响较大。比如，即使微量的砷(小于百万分之一)也会使催化重整催化剂很快中毒并导致被迫停工；在焦化装置上，金属杂质会使焦化炉管结焦，增加石油焦炭分，降低焦炭品质^[1]。同其它重金属元素相比，镍和钒在石油中的含量相对较高，且多以卟啉和非卟啉配合物的形式存在，与处于离子态的无机盐相比，该有机配合物即使在电脱盐罐中借助高压电场作用都无法将它们去除，危害尤为突出。对一套典型渣油固定床加氢处理与渣油催化裂化装置，原料油的金属含量的下降与催化裂化催化剂的消耗成正比。原料油中减少 1 ppm 的 Ni + V，催化裂化催化剂的消耗量最多可减少 25%，因此可节省大量成本，一个运转周期节省的费用，可达到渣油加氢处理催化剂费用的 25%~50%^[2]。在催化裂化中，沉积在催化剂上的氧化镍，再生过程中还原为金属镍，而金属镍具有脱氢和生焦活性，导致催化剂的选择性改变，促进焦炭和氢气的生成；而钒与催化剂形成低共熔化合物，破坏分子筛结构，使其活性降低^[3-5]；。又如，在渣油催化加氢过程中，钒和镍以硫化物的形式沉积在催化剂上，这些沉积物不仅堵塞催化剂孔道，阻止原料接近其活性中心，而且还污染其活性相，导致加氢处理催化剂迅速失活^[5-7]。因此，加氢脱金属(HDM)过程作为原油深度加工过程中的一种预处理方法愈发引起人们的重视。

由于镍和钒络合物在结构上存在差异，卟啉镍比卟啉钒更难于进行 HDM 反应，并且由于镍较易进入催化剂粒子内部，在催化剂孔道内呈均匀分布，但多数情况下钒在催化剂的表层和近表层沉积，堵塞催化剂的孔道，造成催化剂的活性降低。因此，制备具有高催化活性、稳定性的 HDM 催化剂，用于金属卟啉，尤其是卟啉镍的脱除具有十分重要的意义。

1.2 脱金属反应的历史与现状

从 20 世纪 30 年代起人们就开始对石油卟啉进行研究。目前，原油中已经鉴定出的金属元素有 45 种，它们含量少且为存在各异形态。大多数金属以无机盐或环烷酸盐形态存在，还有一部分为卟啉配合物。1934 年 Treibs 首先从石油沥

青中发现了卟啉钒，1948年 Glebovskaya 等鉴定出了镍卟啉。早在六七十年代，美国和日本就建立了渣油加氢处理装置，然而一开始就遇到了极为棘手的金属沉积问题。因此，它们开发出了各自的 HDM 催化剂，用于解决金属沉积问题。自 20 世纪 80 年代以来，针对原油中金属元素的脱除，国内外对原油深度预处理脱金属的技术进行了广泛的研究，相继开发出一些脱金属技术，如萃取法^[8]、加氢催化法、膜分离法、CO₂ 法、树脂法、过氧化氢法和生物法^[9]等。然而，从脱除效果及经济性考虑，这些技术至今都未得到广泛的工业应用。

抚顺石油化工研究院从 1992 年开始在该领域进行研究，1996 年 11 月，国产渣油加氢保护剂和脱金属催化剂首次应用于齐鲁石油化工公司渣油加氢处理工业装置，至今已累计使用该国产催化剂近 200 吨。工业应用结果表明，所开发的 FZC 系列保护剂和脱金属催化剂达到国际先进水平。其中，由茂名石化公司、抚顺石油化工研究院、洛阳石化工程公司、齐鲁石化公司联合开发的渣油加氢处理成套技术是 20 世纪末我国开发的最高投资的一项炼油技术。该项目由 1996 年列入国家“九五”重点科技攻关项目，并获得 2002 年度国家科技进步一等奖。

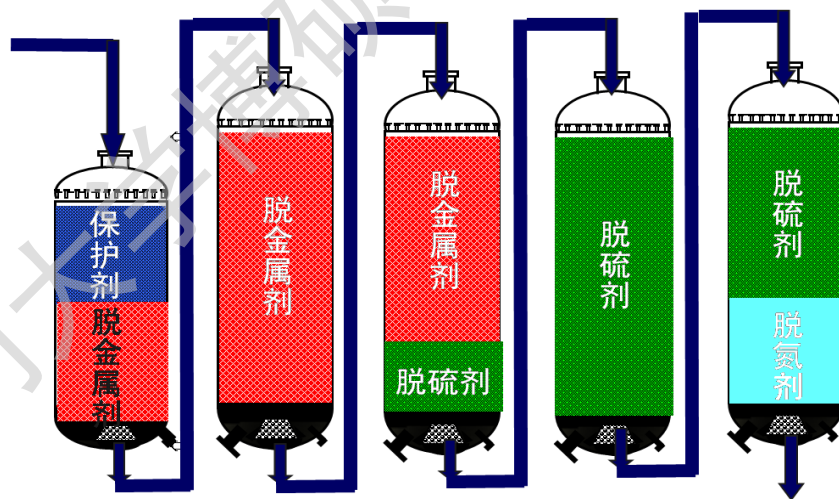


图 1.2 石油加氢处理工艺流程图

Fig. 1.2 Process flow diagram of oil hydrotreating

由于渣油本身组成的复杂性，人们对渣油各组分的结构、渣油加氢过程中各组分的相互转化和相互影响、反应过程中反应气氛、溶剂环境等的影响机理以及在装置运行过程中催化剂的失活演变等都还存在很多分歧，同时鉴于渣油处理工艺的重要性，研究者们也在不断地进行着渣油 HDM 工艺的改进与创新。目前，

已发现通过加氢处理、焦化以及溶剂脱沥青等手段可将重油中的金属去除或转移,另一方面,一些化学试剂可以被用来脱除重油中的金属。但应当指出,所有这些方法或多或少都有一定的局限性,它们的应用取决于原料油的特点及炼油厂的具体情况。当前,脱除金属镍和钒化合物主要有以下几种方法:

(1) 酸抽提法^[10]

该法主要将溴化氢-冰醋酸或者溴化氢-甲酸溶液作为抽提溶剂,抽提出卟啉和金属卟啉化合物,主要用于分析石油中的卟啉化合物。Shiraishi^[11]报道了一种脱金属新方法,这种方法分两步,首先将加入丙醇的渣油用光化学方法氧化,然后利用盐酸抽提。这种方法能够脱除 93.1 %的钒和 82.5 %的镍。美国专利 US 4439345^[12]中,Duke 公开了一种使用羧酸或其胺盐来从表面活性剂强化驱油产物的中间相乳液中脱金属以使其破乳的方法。美国专利 US 3095368^[13]中,Bieber 公开了一种用盐酸等无机酸处理烃油使油中的 Ni、V、Fe 等卟啉类金属化合物凝聚,然后分离凝聚物,从而达到脱除金属目的的方法。

(2) 螯合分离法^[10, 14]

某些化合物可以和镍、钒卟啉及其复杂化合物反应,生成非油溶性螯合物,再用物理方法将它们分离,从而达到脱除镍、钒的目的。该法的一般工艺就是将脱金属溶剂与原油在反应釜中或者管道中充分混合,使原油中的镍、钒卟啉化合物与脱金属剂形成不溶于油的螯合物,然后用离心或者静置的方法进行分离,从而脱除镍、钒。该法的缺点是剂油比较大(10:1 到 200:1),污染严重,往往会产生副反应,如元素结合、裂化、叠合等,降低油品的质量,效果不好,一般脱除率在 30-40 %,也有的为 80 %。

(3) 溶剂抽提法^[15]

由于石油中镍、钒卟啉化合物可以和乙腈、二甲基亚砷等溶剂互溶,因而可以用这些溶剂将镍、钒卟啉化合物从石油中抽提出来,但无法实现工业化。溶剂的选择要依据诸如分散力、偶极连接力等溶解参数^[16]。镍和钒的金属卟啉在重油中适用的萃取溶剂是丁内酯、乙腈、苯酚、康醛、甲酰胺和吡啶混和物等。

(4) 脱沥青法

镍和钒卟啉化合物易与沥青发生缔合作用,形成沥青胶合离子,因而镍、钒多存在于沥青质中,如果将沥青脱除,也能脱去一部分镍、钒。由于低分子溶剂

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库