

文章编号: 1001-8719(2005)05-0028-08

不同氧化数的钒氧化物及 FCC 催化剂上 沉积钒的程序升温还原表征

TEMPERATURE-PROGRAMMED REDUCTION CHARACTERIZATION OF VANADIUM OXIDES WITH DIFFERENT OXIDATION NUMBERS AND VANADIUM DEPOSITS ON FCC CATALYST

刘宇键, 龙 军, 朱玉霞, 达志坚, 周 涵

LIU Yu-jian, LONG Jun, ZHU Yu-xia, DA Zhi-jian, ZHOU Han

(中国石油化工股份有限公司 石油化工科学研究院, 北京 100083)

(Research Institute of Petroleum Processing, SINOPEC, Beijing 100083, China)

摘要: 选用能对沉积钒和沉积镍的氧化数进行定量表征的程序升温还原(TPR)测试方法, 考察了催化裂化催化剂上沉积金属氧化数对降低汽油硫含量的影响。结果表明, V_2O_3 、 VO_2 、 V_2O_5 的最终还原产物是 VO, 催化剂上沉积钒与纯的钒氧化物出现 TPR 特征峰的温度范围相似; 纯 NiO 易于被还原, 而催化剂上沉积镍的 TPR 特征峰温度明显升高。择效活化处理导致催化剂上的沉积钒氧化数降低。在 623~923 K 范围内, 沉积钒的氧化数随着择效活化温度的增加而降低; 923 K 时氧化数接近 2, 基本达到热力学平衡。沉积钒氧化数的降低改变了沉积钒的化学配位效应, 有利于形成选择性降低汽油硫含量的活性中心, 因而使得催化裂化汽油硫含量下降。当沉积钒的表现氧化数低于 3 时, 催化剂的降硫效果大大提高。

关键词: 沉积金属; 氧化数; 钒; 择效活化; 程序升温还原; 催化裂化; 汽油硫含量

中图分类号: TE624.9 **文献标识码:** A

Abstract: For the further investigation on the desulfurization effect of the oxidation numbers of the vanadium and nickel deposits on FCC catalyst, TPR method was chosen to characterize the oxidation number of metal deposits quantitatively. The results showed that VO was the final reduced product of V_2O_3 , VO_2 and V_2O_5 , which can not be reduced further. The temperatures of the TPR peaks of vanadium deposit on catalyst were similar to that of the pure vanadium oxides, but the temperature of the TPR peak of nickel deposit on catalyst was much higher than that of the pure nickel oxide, which can be attributed to the formation of Ni/Al-spinel in catalyst. The oxidation number of vanadium deposit on catalyst decreased after the catalyst was treated by selective activation, and decreased with the increase of the selective activation temperature. The thermodynamic equilibrium was approached when the oxidation number of vanadium was closed to 2. The deposited vanadium with lower oxidation number can be regarded as active site for desulfurization, so the sulfur content in FCC gasoline decreases. When the oxidation number of deposited vanadium is below 3, the desulfurization effect will be facilitated much more.

Key words: metal deposits; oxidation number; vanadium; selective activation; temperature-programmed reduction(TPR); FCC; sulfur content in gasoline

工业 FCC 催化剂中存在的过渡金属分为两类：一类来自制备催化剂的原料，主要包括 Fe、Ti、Zn 等，其含量较低且化学性质稳定，对催化剂上活性组分无明显破坏作用；另一类来自催化剂在工业使用过程中，原料油含有的过渡金属有机化合物经过反复的反应-再生循环，发生分解并以氧化物和盐的形式沉积在催化剂上。此类金属的含量随运转周期延长而升高。沉积在催化剂上的 V、Ni、Fe、Cu 等金属会显著降低 FCC 反应的活性和选择性，导致汽油产率下降，H₂、裂化气和焦炭的产率提高。一般认为影响催化剂性能的主要金属是 Ni 和 V，对于催化剂 Ni 和 V 中毒的研究较为充分^[1]。刘宇键等^[2]通过量子力学分子模拟计算，认为在 FCC 催化剂上形成 VO 形式的低氧化数沉积钒会促进原料中硫化物的转化，为此提出强化降低催化剂上沉积钒氧化数的“择效活化”方法。电子顺磁共振(ESR)表征证实，含钒催化剂经择效活化处理后钒的氧化数下降，明显促进了其降低汽油硫含量的作用^[3]。

然而，ESR 只能对沉积钒氧化数的降低进行定性表征，仅仅把沉积钒的降硫作用笼统归为低氧化数钒，还难以深入认识沉积钒氧化数对降低 FCC 汽油硫含量的机理，迫切需要定量表征择效活化对催化剂上沉积钒氧化数的影响。国际纯化学和应用化学会(IUPAC)严格定义了氧化数(Oxidation number, 缩写为 Oxnum)^[4]：它是某元素的 1 个原子在结合态时的电荷数。这个电荷数是将键合电子指定给电负性大的原子后求得的。在多原子分子中，所有原子的氧化数的代数和为零。在复杂离子中，所有原子的氧化数的代数和等于复杂离子的电荷数。氧在化合物中的氧化数一般为-2。根据上述定义，可确定 V₂O₅ (为了便于计算，简记为 VO_{2.5}) 中钒的氧化数 Oxnum(VO_{2.5}) 为

$$2 \times \text{Oxnum}(\text{VO}_{2.5}) + (-2 \times 5) = 0$$

$$\text{Oxnum}(\text{VO}_{2.5}) = 5$$

不难看出，已知择效活化前催化剂样品沉积钒的初始氧化数(通过电子顺磁共振的表征结果，工业平衡再生剂中绝大部分沉积钒为 V³⁺，故沉积钒对应的氧化数为 5)，只要精确测得择效活化导致催化剂样品中单位质量的沉积钒失去了多少氧原子，将这些氧原子的氧化数之和从初始氧化数中扣除，即可根据定义求得活化后样品的沉积钒氧化数。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

环己烷甲酸钒和环己烷甲酸镍，工业级，来自石油化工科学研究院 FCC 工艺研究室；Ni(NO₃)₂·6H₂O，分析纯，来自北京益利精细化学品公司；VO 和 VO₂，质量分数均为 99%，来自 Alfa Aesar 公司；V₂O₃，质量分数 98%，来自 Aldrich 公司；V₂O₅，分析纯，来自华北地区特种化学试剂开发中心；条形多孔 CuO，优级纯，来自意大利 Thermo Quest 公司。

工业催化剂(C_B)和平衡剂(EQ-1、EQ-2)来自国内某炼油厂采用中东原料油的 2.50 Mt/a FCC 装置；人工污染沉积金属催化剂(C_B-I)来自石油化工科学研究院工程研究中心。表 1 为 EQ-1、EQ-2、C_B 及 C_B-I 的主要物理化学性质。

采用美国 Xytel 公司 MAT-II 型固定床重油微反装置进行催化剂的实验室评价，装剂量 4 g，反应温度 777 K，质量空速 16 h⁻¹，原料为某炼油厂含硫减压馏分油。

表 1 催化裂化催化剂的主要物理化学性质

Table 1 Main physicochemical properties of catalytic cracking catalysts

Sample	w(V)/ μg·g ⁻¹	w(Ni)/ μg·g ⁻¹	w(RE ₂ O ₃)/ μg·g ⁻¹	w(S)/%	w(C)/%	Cell size/nm	S _{DET} / m ² ·g ⁻¹	V _r / ml·g ⁻¹
EQ-1	8300	2200	2.9	0.01	0.02	24.33	109	0.289
EQ-2	1800	11000	2.8	0.01	0.01	24.31	117	0.287
C _B	—	—	1.6	—	—	24.26	104	0.275
C _B -I	6200	3000	1.6	—	—	24.33	102	0.278

1) EQ-1, EQ-2—Industrial equilibrium catalysts; C_B—Industrial fresh catalysts (steam deactivated); C_B-I—Artificial lab metal-contaminated C_B

1.2 降低催化剂上沉积钒氧化数的方法——“择效活化”(Selective activation)

选取沉积了一定量镍和钒的工业平衡再生剂和 FCC 人工污染催化剂,采用专利方法^[5]对催化剂进行处理,能够在避免引起催化剂本征活性中心减少的同时,充分有效地降低催化裂化催化剂沉积金属的氧化数。在本文中,将该强化降低催化剂沉积钒氧化数的方法称为“择效活化”。

1.3 沉积金属氧化数的程序升温还原(TPR)测定方法

工业平衡剂上千分之几的金属沉积量即可能对催化裂化反应性能造成严重危害。XRD 和 XPS 能够有效表征的最低金属质量分数均为 3% 以上,因此难以满足表征工业平衡剂的要求。为此,笔者选用 TPR 方法对催化裂化催化剂上沉积钒氧化数进行表征。通常不同种类的金属氧化物都具有特定的还原温度 T_m ,这一还原温度可作为氧化物的定性指标。此外,金属氧化物的还原特征峰面积与还原过程的耗氢物质的量存在定量关系,通过测定已知耗氢计量的氧化物标样还原特征峰面积,可以得出单位峰面积对应的耗氢量(响应因子 f),进而以外标法求出未知样品中沉积金属的氧化数。

采用 Carlo Erba Instrument 公司 TPD/R/O 1100 型程序升温测试仪进行催化剂的 TPR 表征,以 $(H_2 + N_2)$ 混合气作为 TPR 介质, H_2 体积分数 5.18%, 流量 20 ml/min, 起始温度 313 K, 升温速率 10 K/min, 升温至 1273 K 后恒温 30 min, 通过 TCD 检测器记录 TPR 过程中 H_2 体积分数的变化,衰减设定 50%, 得到催化剂样品中金属氧化物的 TPR 特征曲线,并由此计算沉积金属的氧化数。

2 结果与讨论

2.1 TPR 外标法响应因子计算

CuO 是一种易于发生还原反应并具有严格化学计量分子式的简单无机金属氧化物。选取精确称量的 CuO 为 TPR 标准样,在特定程序升温条件下得到 CuO 完全还原的 TPR 特征曲线如图 1 所示。将图 1(a)中(1)~(3)按照 Gauss 分布方程分别对不同质量的 CuO 的 TPR 曲线进行拟合后得到拟合峰,以峰面积对 CuO 还原反应耗氢的化学计量数作图并对各点进行关联,见图 1(b),得到一条直线,斜率即为 TPR 响应因子 f (单位峰面积 H_2 物质的量), $f = 3.78 \times 10^{-10}$ 。

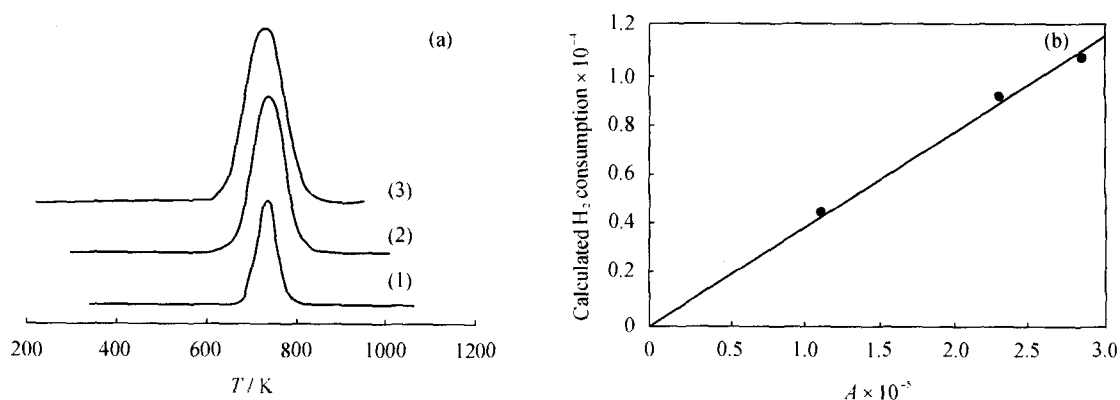


图 1 CuO 标样的 TPR 曲线和 TPR 峰面积与耗氢化学计量关系曲线

Fig. 1 TPR profile of standard CuO sample and the relationship of TPR peak area and calculated H_2 consumption

(a) TPR profile calibration; (b) Peak area of TPR vs calculated H_2 consumption;

$m(CuO)/g$: (1) 0.0035; (2) 0.0073; (3) 0.0085

2.2 钒氧化物和镍氧化物的 TPR 曲线

图 2 为 VO 、 V_2O_3 、 VO_2 和 V_2O_5 的 TPR 曲线。 VO 的 TPR 曲线未形成明显的特征峰,而 V_2O_3 的 TPR 曲线则在 756 K 处出现了一个明显的尖锐单峰; VO_2 的 TPR 曲线已经呈现出两特征峰叠加的效果,采用 Gauss 方程拟合拆解后,在 968 K 和 1108 K 形成两处峰面积接近的拟合特征峰; V_2O_5 的 TPR 曲线呈现出 3 个特征峰叠加的效果,分峰拆解后,在 868、974 和 1054 K 形成峰面积接近的 3 处

特征还原峰, 计算 TPR 结束后钒氧化物的耗氢量, 发现还原后钒的氧化数已从 5 降到 2 左右。

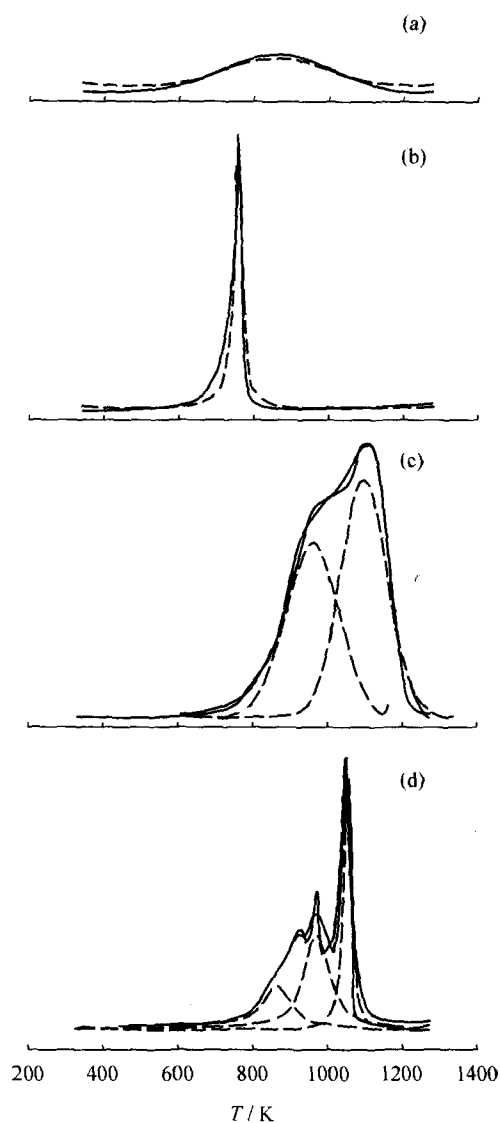


图 2 几种不同氧化数的钒氧化物的 TPR 曲线

Fig. 2 The TPR profiles of several vanadium oxides

(a) VO; (b) V_2O_3 ; (c) VO_2 ; (d) V_2O_5

— Experimental data; --- Fitted line

上述结果表明, VO 在 1273 K 以下的温度范围内难以发生还原反应, 钒的氧化数基本不发生改变; V_2O_3 则在 TPR 过程中发生了明显的还原反应, 所对应的单峰表明失去 1 个氧原子后 V_2O_3 已被还原为 VO; VO_2 在 TPR 过程中形成的两个特征峰表明它失去两个氧原子后也被还原为 VO; V_2O_5 在 TPR 过程中的 3 处特征还原峰对应着 V_2O_5 分子在还原过程中依次失去 3 个氧原子, 同样被还原为 VO; 3 处特征还原峰高度依次增加, 反映出温度的升高导致还原反应速率加快。

图 3 给出了钒氧化物的氧化数与氧化还原生成自由焓 (ΔG_T°) 的关系^[6]。由图 3 可见, 氧化数在 0~2 时, ΔG_T° 呈现出陡峭的下降, Seiyama^[6] 由此认为钒氧化物基本上难以处于此氧化数范围内, 这一热力学性质与氧化数的关系说明, 钒氧化物经过 TPR 后只能降到氧化数为 2 的程度, 这与 TPR 表征所得出的 V_2O_3 、 VO_2 、 V_2O_5 至多只能还原为 VO 的结果完全一致, 表明 TPR 方法能够有效地监测钒氧化数的变化。

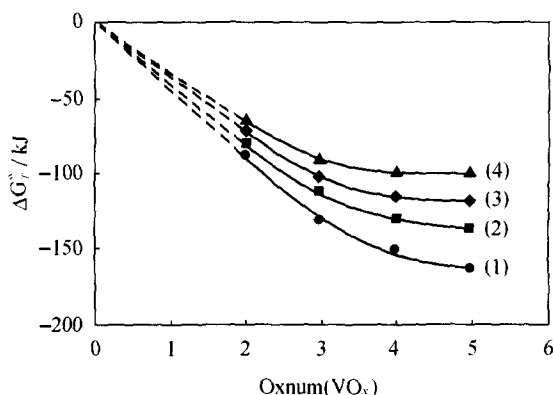


图 3 钒氧化物氧化数与 ΔG_T° 的关系^[6]

Fig. 3 ΔG_T° of vanadium oxides with different oxidation numbers

T/K: (1) 500; (2) 1000; (3) 1500; (4) 2000

2.3 催化剂上沉积钒和沉积镍的 TPR 特征还原峰

在实验室采用 Mitchell^[7]法制备了沉积钒或/和镍的 C_B 和 C_{B-I} 催化剂, 其 TPR 曲线见图 4。应用 Gauss 和 Lorentz 方程^[8]拟合拆解出各特征峰, 可以认为图 4(b)中位于 880 K 及 1010 K 左右的两峰由沉积钒的还原所引起, 是沉积钒的 TPR 特征峰。与纯 V_2O_5 相比, 催化剂上沉积钒的初始还原温度无明显变化, 但初始还原速率变快, 并且无明显的分 3 步还原现象, 还原过程变得简单, 并且还原反应速率加快, 表明沉积钒与催化剂组分存在着相互作用, 这一作用改变了钒氧化物的还原性质。笔者认为, 图 4(c)中位于 1180 K 的还原峰是沉积镍的 TPR 特征峰, 与纯 NiO 相比, 沉积镍的还原特征温度 T_m 向高温迁移, 这是由于沉积镍与催化剂上的 $\gamma-Al_2O_3$ 发生键合后形成了类似尖晶石结构的复合氧化物,

导致 H_2 对沉积镍的还原变得困难了^[9]。

图 4(d)为在实验室同时沉积了镍和钒的催化剂 C_B-I ($w(Ni) = 3000 \mu g/g$, $w(V) = 6200 \mu g/g$) 的 TPR 曲线, 可以很好地拆分出对应于单纯沉积了钒或镍催化剂的 TPR 特征峰(位于 880 K 及 1010 K 左右的拟合峰由沉积钒的还原所引起, 位于 1180 K 的拟合峰由沉积镍的还原所引起), 表明 C_B-I 上沉积的镍和钒彼此之间并未发生影响还原反应的化学相互作用, 这就为定性识别和进一步定量计算沉积镍、沉积钒的氧化还原性质创造了有利条件。

与不同氧化数钒氧化物的 TPR 曲线相比, 图 4(a)中 NiO (由 $NiNO_3 \cdot 6H_2O$ 焙烧而成)的 TPR 曲线则简单得多, 只在 740 K 存在 1 个 TPR 特征峰, 对应的氧化数已从 2 降为 0, 这与 Sabatier^[10,11]对 NiO 性质的研究结果一致, 即由 $NiNO_3 \cdot 6H_2O$ 制得的 NiO 可以在 693~773 K 被 H_2 完全还原。

2.4 择效活化温度对沉积钒氧化数的影响

图 5 列出了工业平衡剂 EQ-1 ($w(Ni) = 2200 \mu g/g$, $w(V) = 8300 \mu g/g$) 经过不同温度的择效活化处理一定时间后的 TPR 曲线。图 5(a)显示, 择效活化处理前 EQ-1 的 TPR 曲线可以很好地拆分出与 C_B-I 催化剂十分类似的 3 个 TPR 特征峰(位于 880 K 及 1010 K 左右的拟合峰由沉积钒的还原所引起, 位于 1180 K 的拟合峰由沉积镍的还原所引起), 表明实验室污染催化剂上沉积镍和钒与工业运转过程中平衡剂上的沉积镍和钒有着相似的氧化还原性质, 且沉积金属之间、沉积金属与催化剂各组分之间不存在影响氧化还原反应的化学相互作用。图 5(b)~(e)是不同温度择效活化后 EQ-1 的 TPR 曲线, 随着择效活化温度由 623 K 升高到 923 K, 沉积钒对应的 TPR 特征峰峰高逐渐降低, 但不同择效活化温度下沉积镍对应的 TPR 特征峰却基本保持不变(即峰形、峰高、峰宽、峰面积接近)。由此可见, 在所选择的择效活化温度范围内, 沉积钒氧化数逐渐降低, 而沉积镍的氧化数则没有变化。

如果 V_2O_5 在择效活化过程中发生以下氧化数降低的反应:

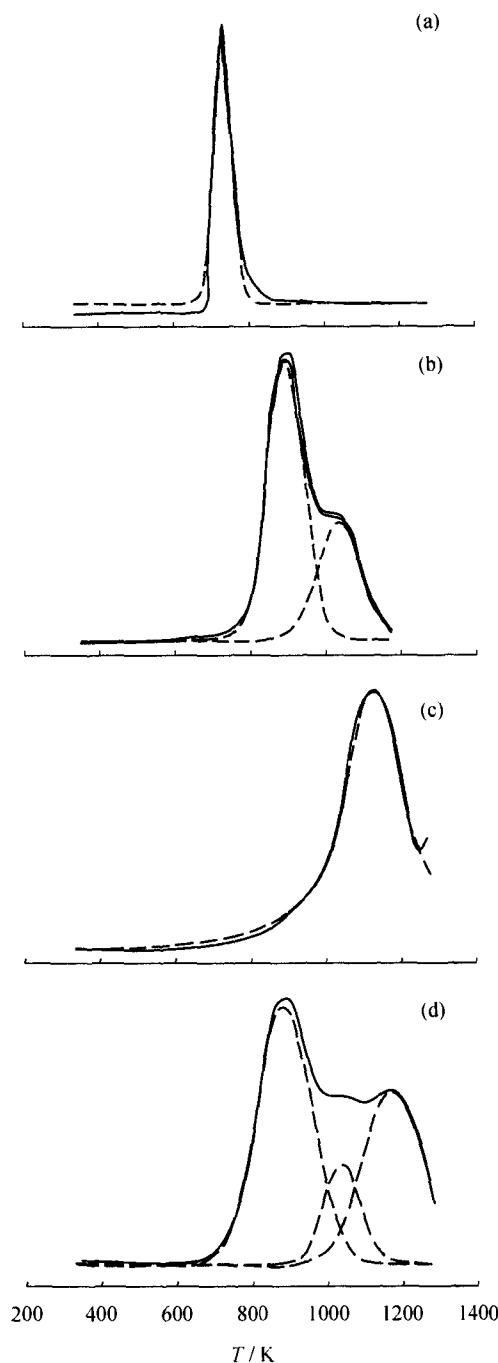
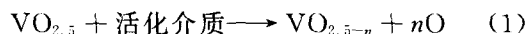


图 4 催化剂上沉积镍和沉积钒的 TPR 曲线
Fig. 4 The TPR profiles of vanadium and nickel deposits on catalysts

- (a) Pure NiO ; (b) Vanadium deposit only;
(c) Nickel deposit only;
(d) Vanadium and nickel deposit together
— Experimental data; --- Fitted line

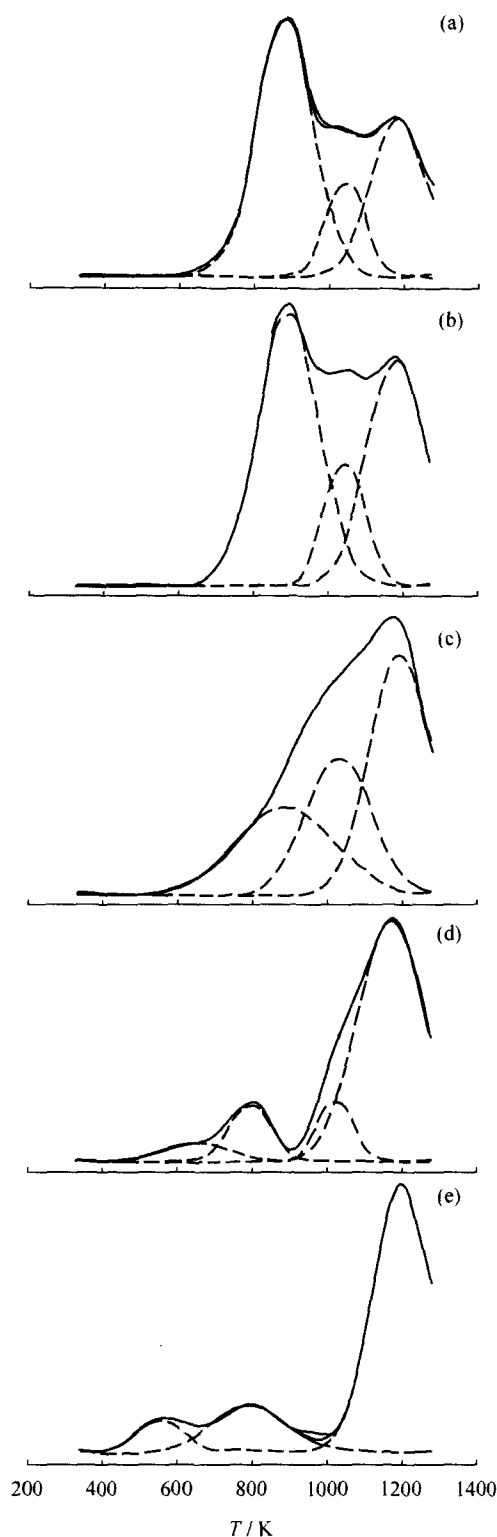


图 5 EQ-1 在不同温度择效活化的 TPR 曲线

Fig. 5 TPR profiles of EQ-1 with different selective activation temperatures

(a) Without selective activation;

Selective activation temperature

T/K; (b) 623; (c) 773; (d) 823; (e) 923

对于确定了化学计量的 $\text{VO}_{2.5}$ 来说, V 的氧化数可由氧化数的定义进行计算:

$$\text{Oxnum}(\text{VO}_{2.5}) + (-2 \times 2.5) = 0$$

故 $\text{Oxnum}(\text{VO}_{2.5}) = 5$ 。

而对于未知化学计量的 $\text{VO}_{2.5-n}$,

$$\text{Oxnum}'(\text{VO}_{2.5-n}) = 2 \times (2.5 - n) = 5 - 2n$$

上式可变换为

$$\text{Oxnum}'(\text{VO}_{2.5-n}) = 5 - 2 \times \frac{\Delta X_0}{M} \quad (2)$$

ΔX_0 为在择效活化过程中定量称取的平衡剂上 $\text{VO}_{2.5}$ 失去的氧原子物质的量, M 为平衡剂样品中钒物质的量。

下面以图 5(a) 和 5(e) 为例, 介绍由 TPR 数据计算沉积钒氧化数的推导过程, 求出 EQ-1 在 923 K 的择效活化温度下处理后平衡剂上的沉积钒氧化数。

取平衡剂 EQ-1 ($w(\text{Ni}) = 2200 \mu\text{g/g}$, $w(\text{V}) = 8300 \mu\text{g/g}$) 等量两份, 各为 $0.4000 \pm 0.0003 \text{ g}$, 一份在 923 K 择效活化处理后, 记作 EQ-1', 另一份进行高温焙烧氧化处理, 仍记作 EQ-1。根据笔者有关含钒催化剂电子顺磁共振表征的研究结论^[3], 可以认为再生后 EQ-1 上的沉积钒氧化数为 5, 以此为定量基准对 EQ-1' 和 EQ-1 分别进行 TPR 表征, TPR 曲线及分峰拟合效果见图 5(a) 和 (e)。按特征还原温度 T_r 由低到高将 EQ-1' 的 TPR 曲线中各拟合单峰标记为 $P'_1, P'_2, \dots, P'_{n-1}$ 和 P'_n ; EQ-1 的 TPR 曲线中各拟合单峰标记为 P_1, P_2, \dots, P_{m-1} 和 P_m 。由上节讨论的镍和钒特征峰性质判断, 可认为温度最高的拟合峰 P'_n 和 P_m (1180 K) 为沉积镍的还原峰。由于催化剂中除镍和钒以外的沉积金属如铁、铜、锰等含量极低, 而碱金属、碱土金属和稀土金属的氧化物在此处理条件下不发生还原反应, 因而可以作如下推断: $P'_1, P'_2, \dots, P'_{n-1}$ (或 P_1, P_2, \dots, P_{m-1}) 各峰为不同氧化数的沉积钒还原峰, 两组峰面积 (A) 之和分别表示为:

$$\sum_{i=1}^{n-1} A(P'_i), \sum_{i=1}^{m-1} A(P_i)$$

由于 TPR 过程中钒氧化物失去的氧原子与消耗的 H_2 具有等摩尔量关系, 反应式 (1) 中 $\text{VO}_{2.5}$ 失去的氧原子物质的量可用择效活化前后平衡剂的 TPR 耗氢量之差表示:

$$\Delta X_o = f \times \left[\sum_1^{m-1} A(P_i) - \sum_1^{n-1} A(P'_i) \right]$$

代入式(2),

$$\text{Oxnum}'(\text{VO}_{2.5-n}) = 5 - \frac{2f \times \left[\sum_1^{m-1} A(P_i) - \sum_1^{n-1} A(P'_i) \right]}{M} \quad (3)$$

表 2 列出了图 5(e)对应的平衡活化剂 EQ-1' 的 TPR 数据,代入式(3),可得其上沉积钒氧化数为 2.27。

以上述方法分别计算图 5(b)~(d)对应的沉积钒氧化数,绘出平衡活化剂沉积钒的氧化数对择效活化温度的变化趋势曲线见图 6。由图 6 可以看出,择效活化温度低于 573 K 时,沉积钒氧化数基本不降低,从 623 K 左右开始,沉积钒氧化数随着择效活化温度升高而降低,还原温度高于 873 K 时沉积钒的氧化数趋近 2,基本达到热力学平衡,整个曲线随择效活化温度的升高呈滑梯状下降,在 773 K 附近沉积钒氧化数对择效活化温度的变化最为敏感,钒的氧化数已降到 3 以下,说明 V^{2+} 的化合物已经明显存在。

2.5 在实验装置上评价工业平衡剂的汽油硫含量与沉积钒表观氧化数的关系

比较在 MAT 装置上评价的择效活化前后含钒平衡剂的汽油硫含量数据^[3],作出不同深度择效活化处理后 EQ-1 的沉积钒表观氧化数随汽油硫含量变化的曲线,见图 7。

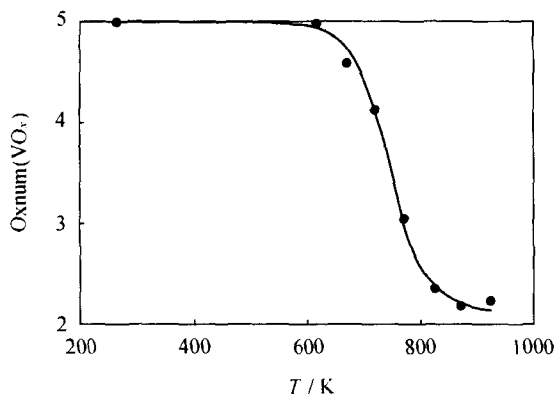


图 6 择效活化温度与 EQ-1 上沉积钒氧化数的关系
Fig. 6 Relationship of vanadium oxidation number of EQ-1 and activation temperature

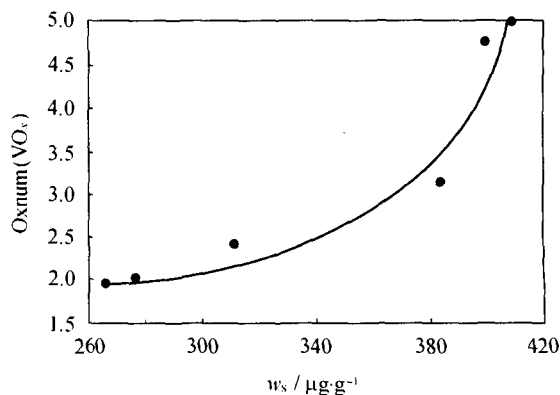


图 7 EQ-1 上沉积钒表观氧化数与 MAT 汽油硫含量的关系
Fig. 7 The relationship of the observed vanadium Oxnum in EQ-1 and the sulfur mass fraction of gasoline evaluated by MAT

可以认为,降低钒的氧化数会导致汽油硫含量下降。结合笔者对沉积钒氧化数的讨论,可以提出如下判断:择效活化可使沉积钒氧化数降低,改变了沉积钒的化学配位效应,有利于形成可选择性降低汽油硫含量的活性中心。随着沉积钒表观氧化数的下降,汽油中的硫含量呈现加速降低的趋势;当表观氧化数低于 3 时,钒氧化数降低所引起的催化剂降硫效果大大提高,氧化数为 2 的沉积钒较好地促进了汽油硫含量的降低,这与笔者的分子模拟研究^[2]的结论相一致。

3 结 论

(1) 采用程序升温还原测试技术, 可对催化裂化催化剂上沉积钒和沉积镍氧化数进行有效的定量表征。

(2) 对钒氧化物和镍氧化物的 TPR 表征表明, 在一定温度条件下 (750~1100 K) V_2O_3 、 VO_2 、 V_2O_5 能够被还原, 最终还原产物是 VO, VO 则无法发生进一步还原反应; 催化剂上沉积钒的氧化还原性质与纯的钒氧化物相似, 能够在相近的温度范围内出现 TPR 特征峰; 纯 NiO 易于被还原, 还原温度仅为 740 K, 而催化剂上沉积镍的氧化还原性质与 NiO 明显不同, TPR 特征峰温度高达 1180 K, 这是由于沉积镍已与催化剂上的氧化铝形成镍铝尖晶石, 使它的还原变得较为困难。

(3) 一定的择效活化处理条件导致催化剂上的沉积钒氧化数降低。在 623~923 K 范围内, 沉积钒的氧化数随着择效活化温度的增加而降低, 923 K 时氧化数接近 2, 基本达到热力学平衡。

(4) 择效活化使沉积钒氧化数降低, 改变了沉积钒的化学配位效应, 有利于形成可选择性降低汽油硫含量的活性中心, 因而使得催化裂化汽油硫含量下降。随着沉积钒表观氧化数的下降, 汽油中的硫含量呈现加速降低的趋势, 当沉积钒的表观氧化数低于 3 时, 催化剂上钒氧化数降低所引起的汽油硫含量下降十分明显。

参考文献:

- [1] Zhu Y X. Symposium on chemical analysis of crude oils[J]. American Chemical Society, 1998, 115(4): 7-11.
- [2] Liu Y J, Long J, Zhou H, et al. Molecular simulation study on interaction of thiophene sulfides with transition metals [J]. China Petroleum Processing & Petrochemical Technology, 2003, 15(4): 43-49.
- [3] 刘宇键, 龙军, 朱玉霞, 等. 沉积钒氧化数对催化裂化催化剂降硫性能的影响[J]. 石油学报(石油加工), 2004, 20(3): 7-12. (Liu Y J, Long J, Zhu Y X, et al. Effects of oxidation number of deposited vanadium on cracking catalyst on reduction of sulfur in FCC gasoline[J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2004, 20(3): 7-12.)
- [4] Greenwood N N. <http://learn.chem.vt.edu/tutorials/electrochem/oxnumber.html>, 2004-12.
- [5] 龙军, 刘宇键, 朱玉霞, 等. 一种具有脱硫作用的裂化助剂及其制备方法[P]. CA: 03137907, 2003.
- [6] Seiyama T. Metallurgie[M]. New York: McGraw-Hill Press, 1967. 161-162.
- [7] Mitchell B R. Metal contamination of cracking catalysis[J]. Ind Eng Chem Prod Res Dev, 1980, 3(19): 205-211.
- [8] Curve fitting. <http://www.OriginLab.com>, OriginLab Corporation, 2000.
- [9] Biloen P. X-ray photoelectron spectroscopy study of supported tungsten oxide[J]. J Catalysis, 1973, 30(2): 169-176.
- [10] Sabatier P. La catalyse en chimie organique[J]. Ann Chim Phys, 1905, 4(8): 319-324.
- [11] Sabatier P. Hydrogenation of organic molecules[J]. Compt Rend, 1919, 158(6): 688-695.

作者简介:

刘宇键(1971-), 男, 高级工程师, 博士, 从事催化裂化催化剂的研究开发;

龙 军(1956-), 男, 教授级高级工程师, 博士, 从事催化材料、反应化学、石油加工工艺及石油产品标准化的研究;

朱玉霞(1963-), 女, 教授级高级工程师, 博士, 从事催化裂化催化剂评价及制备研究;

达志坚(1960-), 男, 教授级高级工程师, 博士, 从事炼油催化剂及工艺的研究开发;

周 涵(1964-), 男, 教授级高级工程师, 博士, 从事计算机分子模拟技术在石油化工领域的应用研究。