

# 免预硫化的加氢脱硫 MoNiP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的制备和表征

林 凌, 伊晓东, 邱 波, 王跃敏, 李天赋, 方维平, 万惠霖

(厦门大学化学化工学院, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建厦门 361005)

**摘要:** 在 MoNiP-O 浸渍液中添加一定量的极性有机物如柠檬酸等, 采用共浸渍法制备了一种不需预硫化和焙烧也具有较高加氢脱硫活性的 MoNiP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂, 并用 N<sub>2</sub> 吸附、程序升温还原、X 射线光电子能谱、红外光谱和元素分析对催化剂进行了表征。结果表明, 柠檬酸的添加削弱了金属组分与载体间的相互作用, 有利于金属组分在载体表面的分散, 且改善了催化剂的还原性, 使催化剂在与含硫反应物料接触过程中自发硫化, 从而有利于催化剂加氢脱硫活性的提高。

**关键词:** 钼; 镍; 磷; 氧化铝; 免预硫化; 噻吩; 加氢脱硫

中图分类号: O643/TQ53 文献标识码: A

## Preparation and Characterization of Presulfidation-Free MoNiP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst for Thiophene Hydrodesulfurization

LIN Ling, YI Xiaodong\*, QIU Bo, WANG Yuemin, LI Tianfu, FANG Weiping\*, WAN Huilin

(State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

**Abstract:** A new type of MoNiP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for thiophene hydrodesulfurization was prepared by the co-impregnation method, wherein a suitable amount of citric acid was added in the MoNiP-O impregnation solution. The catalyst exhibits high activity for thiophene hydrodesulfurization under presulfidation- and calcination-free conditions. The catalyst was characterized by N<sub>2</sub> adsorption, temperature programmed reduction, X-ray photoelectron spectroscopy, infrared spectroscopy, and elemental analysis methods. The effects of citric acid on the structure and activity of the MoNiP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst were studied. The results show that the addition of citric acid weakens the interaction between the active metal components and support, improves dispersion of active metal components on the support surface, and promotes the reduction and sulfidation of the catalyst by sulfur-containing feedstocks. Therefore, the hydrodesulfurization activity of the catalyst is improved.

**Key words:** molybdenum; nickel; phosphorus; alumina; presulfidation-free; thiophene; hydrodesulfurization

在诸多油品加工工艺中, 生产清洁油品最理想的选择仍然是具有 70 多年历史的加氢技术, 因而加氢催化剂的研究越来越受到国内外学者的重视<sup>[1,2]</sup>。现有的用于油品加氢的催化剂绝大多数是由 VIB 族和/或 VII 族金属与载体(如氧化铝、氧化硅和硅酸铝等)组成。实验表明, 氧化态催化剂的加氢活性、稳定性和选择性均低于硫化态催化剂<sup>[3~5]</sup>。由于油品中本身含有有机硫化物, 在进

行加氢脱硫的同时催化剂也会被部分硫化, 只是对于传统加氢脱硫催化剂而言, 由于金属组分与载体的强相互作用, 这种非强制硫化程度较低, 催化剂活性不能满足要求。因此, 只有将催化剂进行强制预硫化处理, 才能够最大限度地发挥加氢催化剂的催化作用。但这种强制预硫化会带来一些问题, 如器内预硫化会延长装置的开工周期, 而器外预硫化会增加催化剂的生产成本。此外, 无论是器内还是器

收稿日期: 2007-06-14。第一作者: 林 凌, 男, 1975 年生, 硕士研究生。

联系人: 方维平, 伊晓东。Tel/Fax: (0592) 2186291; E-mail: wpfang@xmu.edu.cn; xdyi@xmu.edu.cn。

基金来源: 国家重点基础研究发展计划(973 计划, 2004CB217805); 厦门大学科技创新项目(XDKJXC20051002)。

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

外预硫化, 都需用含硫有机物如 CS<sub>2</sub> 等, 这也将产生安全和环保隐患<sup>[6,7]</sup>. 因此, 炼油企业迫切需要不用预硫化的加氢催化剂.

极性有机物已被广泛应用于加氢催化剂的制备, Simpson 等<sup>[8]</sup>介绍了一种采用有机酸提高浸渍液稳定性的加氢脱硫催化剂制备方法. Tanaka<sup>[9]</sup>在浸渍液中添加了柠檬酸和双氧水, 所制备的加氢精制催化剂具有加氢脱硫活性. 刘坤等<sup>[10]</sup>采用预浸渍柠檬酸和氟硅酸的方法对氧化铝进行改性, 制备了一种柴油加氢精制催化剂 MoNiP/HUSY-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 但是, 对于极性有机物在加氢脱硫催化剂中作用机制的研究少见报道. 本文通过在浸渍液中添加极性有机物制备了不用预硫化的加氢催化剂, 考察了催化剂的噻吩加氢脱硫活性, 并研究了极性有机物的作用机制.

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

MoNiP-O 浸渍液参照文献[11]制备. 将三氧化钼、碱式碳酸镍、磷酸和蒸馏水按一定比例混合, 于 100 °C 加热回流 0.5 h 即制成 MoNiP-O 浸渍液, 典型的浸渍液浓度为每 100 ml 浸渍液中含三氧化钼 40.0 g, 氧化镍 8.0 g, 磷 1.0 g.

在上述溶液中添加 5% 的极性有机物固体或纯液体充分搅拌溶解, 即制得含有极性有机物的 MoNiP-O 浸渍液.

采用共浸渍法制备 MoNiP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂. 用 MoNiP-O 浸渍液或加入极性有机物的 MoNiP-O 浸渍液浸渍载体 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 120 °C 干燥 8 h 后制得催化剂. 用于对比的催化剂干燥后在 500 °C 下焙烧 4 h.

### 1.2 催化剂的活性评价

噻吩加氢脱硫(HDS)反应在物料连续流动的固定床微反装置上进行, 反应原料为氢气和含 10% 噻吩的正庚烷, 反应压力为 1.1 MPa, 氢油体积比 450, 液体质量空速 5.6 h<sup>-1</sup>. 催化剂需要预硫化时, 采用含 10% CS<sub>2</sub> 的环己烷为硫化剂, 硫化温度为 300 °C, 时间为 7 h. 催化剂需要预氢气还原时, H<sub>2</sub> 流速为 40 ml/min, 还原温度为 300 °C, 时间为 7 h.

### 1.3 催化剂的表征

比表面积用 Micromeritics Tristar 3000 型吸附仪测定, 样品在 150 °C 时抽空预处理 2 h, 以氮气为

吸附质, 液氮温度下进行吸附, 比表面积采用 BET 方法得到, 介孔的孔容和孔径分布利用 BJH 方法计算, 微孔孔容根据 *t*-plot 方法计算.

氢气程序升温还原(H<sub>2</sub>-TPR)实验在自组装的 TPR-色谱装置上进行, 催化剂用量 50 mg (20~40 目), 实验前催化剂于 150 °C 下 5% H<sub>2</sub>/Ar 气流(20 ml/min)中处理 60 min, 待样品温度降至室温且基线平稳后以 10 °C/min 的速率程序升温还原.

红外光谱(FT-IR)测试在 Thermo Nicolet Nexus 型 FT-IR 光谱仪上进行, MCT-B 检测器, 分辨率 4 cm<sup>-1</sup>, 扫描范围 4 000~750 cm<sup>-1</sup>, 扫描次数 500 次. 采用红外水平 ATR 附件, 室温下将一定的 MoNiP-O 浸渍液滴在 ATR 样品池中.

X 射线光电子能谱(XPS)实验在 VG MultiLab 2000 型谱仪上进行, 以 Mg K<sub>α</sub> 为 X 射线辐射源, 以表面污染碳的 C 1s 结合能(284.6 eV)为内标校正其它元素的结合能. 通过积分求出各元素特征谱的峰面积, 除以灵敏度因子, 算出催化剂中各表面元素的组成.

热重分析(TG)采用德国 NETZSCH TG 209 F1 型同步热分析仪, 氮气作载气, 氮气流速 20 ml/min, 以 10 °C/min 速率升至 700 °C.

元素分析实验在德国 Elementar Vario EL II 型元素分析仪上进行.

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同极性有机物对催化剂性能的影响

在 MoNiP-O 浸渍液中添加不同极性有机物制得的催化剂的噻吩 HDS 活性评价结果列于表 1. 由表 1 可见, 加入有机物的催化剂的噻吩 HDS 活性

表 1 添加不同吸附剂的 MoNiP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的噻吩 HDS 活性比较

Table 1 Comparison of thiophene hydrodesulfurization (HDS) activity on the MoNiP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts with different sorbents (5%)

Sorbent	Thiophene HDS conversion (%)
None	67
Acetic acid	76
Tartaric acid	93
Citric acid	97
Ethanol	80
Glycol	92
Mannitol	98

Reaction conditions: reaction temperature 290 °C, H<sub>2</sub> pressure 1.1 MPa, WHSV = 5.6 h<sup>-1</sup>, V(H<sub>2</sub>)/V(oil) = 450, reaction time 8 h. All catalysts were not presulfided and calcined.

均高于未添加的催化剂。对于有机酸系列,活性顺序为柠檬酸>酒石酸>醋酸;对于有机醇系列,活性顺序为甘露醇>乙二醇>乙醇。此结果表明,在实验范围内有机物分子含有极性基团数目越多,作用效果越明显。

## 2.2 柠檬酸对催化剂性能的影响

在不进行强制预硫化的情况下,柠檬酸对  $\text{MoNiP}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂上噻吩转化率的影响见表 2。由表 2 可见,添加柠檬酸的催化剂的稳定期活性明显高于未添加的催化剂,前者在反应 2 h 后便进入稳定期,其噻吩 HDS 转化率达到 99%;而未添加柠檬酸的催化剂进入稳定期的时间相对较长。

表 2 柠檬酸对免预硫化的  $\text{MoNiP}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂的噻吩 HDS 活性的影响

Table 2 Effect of citric acid on the performance of presulfidation-free  $\text{MoNiP}/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts for thiophene HDS

Reaction time (h)	Thiophene HDS conversion (%)	
	Without citric acid	With citric acid
0.5	52	54
2.0	74	99
3.5	89	99
6.0	89	99
9.0	89	98
12.0	91	99

Reaction conditions: reaction temperature 300 °C,  $\text{H}_2$  pressure 1.1 MPa,  $\text{WHSV} = 5.6 \text{ h}^{-1}$ ,  $V(\text{H}_2)/V(\text{oil}) = 450$ .

预处理对添加柠檬酸的  $\text{MoNiP}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂噻吩 HDS 活性的影响见表 3。从表 3 数据可见,在反应初期,硫化态催化剂的噻吩 HDS 活性比还原态催化剂和未经预处理的催化剂活性高,这与文献报道的在加氢脱硫反应中活性相为  $\text{NiMoS}$  的观点<sup>[5]</sup>一致。当反应持续 8 h 后,未经预处理的催化剂也表现出较高的活性。

表 3 不同预处理方法对  $\text{MoNiP}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂的噻吩 HDS 活性的影响

Table 3 Effect of pretreatment on thiophene HDS activity of  $\text{MoNiP}/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst with citric acid

Reaction time (h)	Thiophene HDS conversion (%)		
	No pretreatment	Prereducted	Presulfided
0.5	46	42	98
1.5	56	52	99
4.0	80	72	99
6.0	91	89	99
7.0	95	91	99
8.0	97	93	99
12.0	97	93	99

Reaction conditions: reaction temperature 290 °C,  $\text{H}_2$  pressure

1.1 MPa,  $\text{WHSV} = 5.6 \text{ h}^{-1}$ ,  $V(\text{H}_2)/V(\text{oil}) = 450$ .

## 2.3 浸渍液的 FT-IR 表征

图 1 是经过不同方式处理的  $\text{MoNiP}/\text{P-O}$  浸渍液的红外光谱。纯柠檬酸溶液在  $1250 \sim 1150 \text{ cm}^{-1}$  有一个特征峰。未添加柠檬酸的  $\text{MoNiP}/\text{P-O}$  溶液仅在  $1150 \sim 950 \text{ cm}^{-1}$  出现两个峰。添加柠檬酸的  $\text{MoNiP}/\text{P-O}$  溶液在  $1150 \sim 950 \text{ cm}^{-1}$  出现三个小峰,表明柠檬酸与原溶液发生了络合作用。浸渍后的溶液位于  $1150 \sim 950 \text{ cm}^{-1}$  处的小峰又变成两个小峰,这说明浸渍后的溶液性质更趋近于不添加柠檬酸的  $\text{MoNiP}/\text{P-O}$  浸渍液,表明与柠檬酸络合后的金属组分更易被吸附到载体上,使得浸渍后的溶液主要含有不与柠檬酸络合的金属组分。考虑到柠檬酸含有多个极性基团,推测金属组分与柠檬酸络合后形成的配合物在载体上的优先吸附是靠柠檬酸的极性基团与  $\text{Al}^{3+}$  间的化学作用实现的。

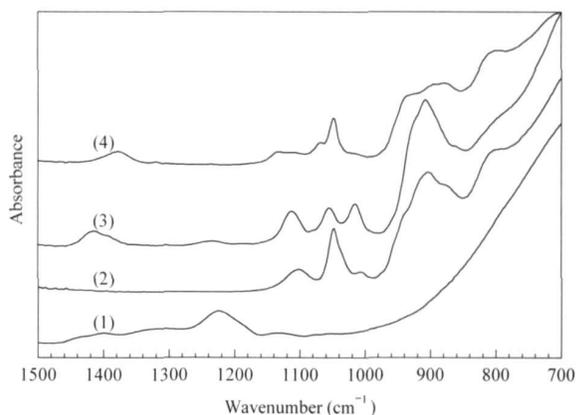


图 1 不同  $\text{MoNiP}/\text{P-O}$  浸渍液的红外光谱

Fig 1 FT-IR spectra of different  $\text{MoNiP}/\text{P-O}$  impregnation solution (1) Citric acid solution; (2)  $\text{MoNiP}/\text{P-O}$  impregnation solution; (3)  $\text{MoNiP}/\text{P-O}$  impregnation solution incorporated citric acid, before impregnation; (4)  $\text{MoNiP}/\text{P-O}$  impregnation solution incorporated citric acid, after impregnation

## 2.4 催化剂的物化性质

不同催化剂的物化性质见表 4。这四个催化剂的堆积密度相差不大,但不管是否经过焙烧,添加柠檬酸的催化剂的比表面积均大于未添加的催化剂。

表 4 几种催化剂的主要物化性质

Table 4 Principal physical and chemical properties of several catalysts

Catalyst*	Preparation conditions		$A_{\text{BET}}$ $\text{m}^2/\text{g}$	$V_p$ $\text{ml/g}$
	Sorbent	Calcination		
HDS-1	—	no	146	0.31
HDS-2	citric acid	no	180	0.33
HDS-3	—	yes	111	0.32
HDS-4	citric acid	yes	140	0.31

\* Chemical composition: 24%  $\text{MoO}_3$ , 4.8% NiO, 1.2% P.

## 2.5 催化剂的 $H_2$ -TPR 表征

图 2 是不同催化剂的  $H_2$ -TPR 谱. 可以看出, 所有催化剂均在 500 °C 附近出现一还原峰, 对应于多钼酸盐物种的还原<sup>[12]</sup>. 不管是否经过焙烧, 添加柠檬酸的催化剂的氢还原峰峰温均低于未添加的催化剂. 峰温位置向低温方向移动, 表明柠檬酸的添加削弱了金属组分和载体间的相互作用, 从而有利于金属物种的还原.

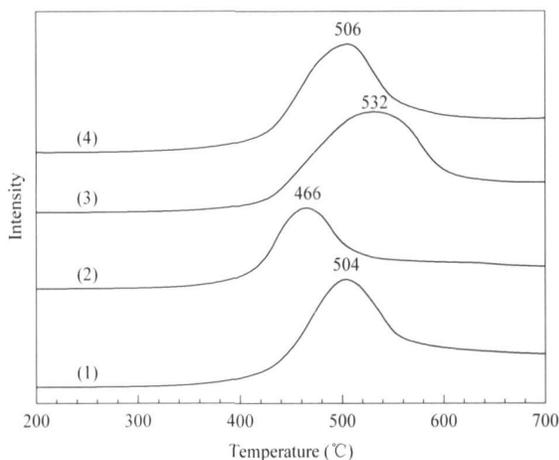


图 2 不同催化剂的  $H_2$ -TPR 谱

Fig 2  $H_2$ -TPR profiles of different catalysts

(1) HDS-1, (2) HDS-2, (3) HDS-3, (4) HDS-4

## 2.6 催化剂的 XPS 表征

表 5 列出了不同催化剂的表面元素组成. 可以看出, 无论是否经过焙烧, 添加柠檬酸的催化剂表面的  $Mo/Al$ ,  $Ni/Al$  和  $P/Al$  原子比明显高于未添加柠檬酸的催化剂, 表明在  $Mo-Ni-P-O$  浸渍液中添加适量的柠檬酸有利于  $Mo$ ,  $Ni$  和  $P$  在催化剂表面的分散.

表 5 不同催化剂的表面元素组成

Table 5 Composition of surface elements of different catalysts

Catalyst	Atomic ratio		
	$Mo/Al$	$Ni/Al$	$P/Al$
HDS-1	14.3	5.6	10.2
HDS-2	17.4	10.2	13.9
HDS-3	16.1	6.2	5.5
HDS-4	17.7	10.3	12.5

## 2.7 催化剂的热重表征

图 3 是 HDS-1 和 HDS-2 的热重表征结果. 图 3(a) 的 DTG 曲线只有一个吸热峰, 图 3(b) 的 DTG 曲线有两个吸热峰. 结合 TG 曲线的变化判断, DTG 曲线在峰值 71 °C 处的吸热峰是催化剂中的吸

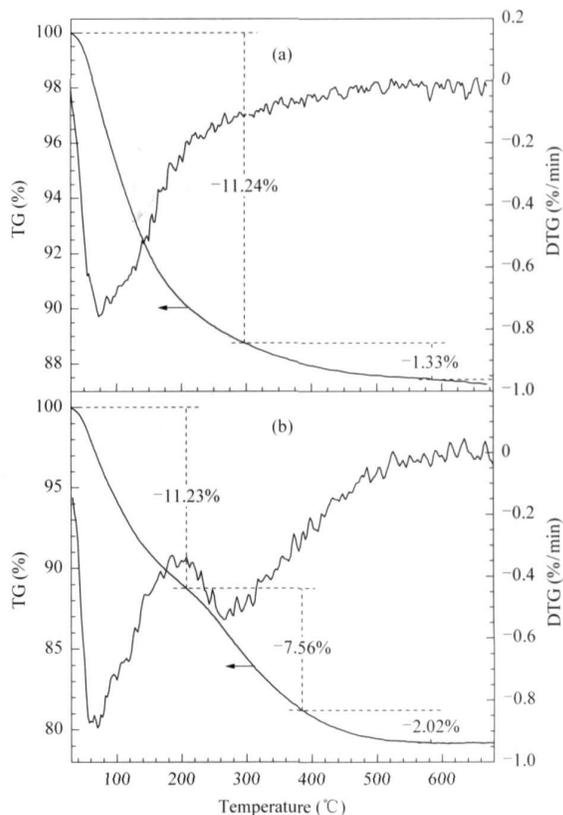


图 3 HDS-1 和 HDS-2 催化剂的热重曲线

Fig 3 TG-DTG curves of different catalysts

(a) HDS-1, (b) HDS-2

附水或结晶水失重形成的, 而峰值 266 °C 处的吸热峰是因柠檬酸的分解而形成的.

另外, 我们还对催化剂的 C 和 S 含量进行了分析. 结果表明, 反应后, 未进行预处理与强制预硫化的 HDS-2 催化剂的含 S 量分别为 11.55% 和 11.52%, 含 C 量分别为 1.35% 和 1.31%, 说明含柠檬酸的催化剂在开工和反应过程中自发硫化还原完全.

## 3 结论

在  $Mo-Ni-P-O$  浸渍液中添加一定量的柠檬酸制备的催化剂, 在无需预硫化和焙烧的条件下表现出优良的噻吩 HDS 活性, 柠檬酸的作用机制可能是: 在  $Mo-Ni-P-O$  溶液中, 柠檬酸与金属活性组分发生一定程度的络合, 并且柠檬酸更容易被吸附到载体上, 削弱了金属组分与载体间的相互作用, 有利于金属组分在载体表面的分散和催化剂中活性相的还原, 从而有利于催化剂在加氢脱硫反应过程中的自动硫化和活性的提高.

## 参 考 文 献

- 1 Song C S. *Catal Today*, 2003, **86**(1-4): 211
- 2 Daage M, Chianelli R R. *J Catal*, 1994, **149**(2): 414
- 3 Oyama S T. *Catal Today*, 1992, **15**(2): 179
- 4 Lecrenay E, Sakanishi K, Mochida I. *Catal Today*, 1997, **39**(1-2): 13
- 5 王倩, 聂红, 龙湘云. 催化学报(Wang Q, Nie H, Long X Y. *Chin J Catal*), 2005, **26**(5): 399
- 6 靳广洲, 朱建华, 樊秀菊, 孙桂大, 高俊斌. 催化学报(Jin G Zh, Zhu J H, Fan X J, Sun G D, Gao J B. *Chin J Catal*), 2006, **27**(10): 899
- 7 王豪, 范煜, 石冈, 刘海燕, 鲍晓军. 催化学报(Wang H, Fan Y, Shi G, Liu H Y, Bao X J. *Chin J Catal*), 2007, **28**(4): 364
- 8 Simpson H D, Borgens P B. US 4 940 533. 1990
- 9 Tanaka H. US 6 689 712, 2004
- 10 刘坤, 刘晨光, 李望良. 石油学报(Liu K, Liu Ch G, Li W L. *Acta Petrol Sin*), 2001, **17**(5): 80
- 11 张英贤, 吴之仁, 王志杰. 石油炼制与化工(Zhang Y X, Wu Zh R, Wang Zh J. *Petrol Process Petrochem*), 1981, **3**(12): 6
- 12 朱崇业, 牛国兴, 陈海鹰, 李全芝, 陆秋韵, 王家寰, 方维平. 复旦学报(自然科学版)(Zhu Ch Y, Niu G X, Chen H Y, Li Q Zh, Lu Q Y, Wang J H, Fang W P. *J Fudan Univ (Natur Sci)*), 1995, **34**(5): 490

(Ed ChRH)